

THÈSE

Pour l'obtention du grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE POITIERS
UFR des sciences fondamentales et appliquées
Institut de chimie des milieux et matériaux de Poitiers - IC2MP
(Diplôme National - Arrêté du 7 août 2006)

École doctorale : Sciences pour l'environnement - Gay Lussac (La Rochelle)
Secteur de recherche : Chimie théorique, physique, analytique

Présentée par :
Jiwei Ma

Développement de catalyseurs cathodiques nanométriques sélectifs à l'environnement organique pour leur utilisation dans une pile microfluidique

Directeur(s) de Thèse :
Nicolas Alonso-Vante, Aurélien Habrioux

Soutenue le 19 septembre 2013 devant le jury

Jury :

Président	François Lapicque	Directeur de recherche, CNRS, Université de Lorraine
Rapporteur	François Lapicque	Directeur de recherche, CNRS, Université de Lorraine
Rapporteur	Christina Roth	Professor, Freie Universität Berlin, Allemagne
Membre	Nicolas Alonso-Vante	Professeur des Universités, Université de Poitiers
Membre	Aurélien Habrioux	Maître de conférences, Université de Poitiers
Membre	Stève Baranton	Maître de conférences, Université de Poitiers
Membre	Junji Inukai	Professor, University of Yamanashi, Japon
Membre	Damien Dambournet	Maître de conférences, Université de Pierre et Marie Curie

Pour citer cette thèse :

Jiwei Ma. *Développement de catalyseurs cathodiques nanométriques sélectifs à l'environnement organique pour leur utilisation dans une pile microfluidique* [En ligne]. Thèse Chimie théorique, physique, analytique. Poitiers : Université de Poitiers, 2013. Disponible sur Internet <<http://theses.univ-poitiers.fr>>

THÈSE

Pour l'obtention du Grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE POITIERS

(Faculté des Sciences Fondamentales et Appliquées)
(Diplôme National - Arrêté du 7 août 2006)

Ecole Doctorale : Sciences pour l'Environnement Gay Lussac

Secteur de Recherche : Chimie Théorique, Physique, Analytique

Présentée par :

Jiwei Ma

Développement de catalyseurs cathodiques nanométriques sélectifs à l'environnement organique pour leur utilisation dans une pile microfluidique

Directeurs de Thèse:

Nicolas Alonso-Vante et Aurélien Habrioux

Soutenue le 19 septembre 2013
Devant la Commission d'Examen

JURY

Mme Christina Roth, Professeur (Freie Universität Berlin, Allemagne)	Rapporteur
M. François Lapicque, Directeur de Recherche (Université de Lorraine, France)	Rapporteur
M. Junji Inukai, Professeur (University of Yamanashi, Japon)	Examineur
M. Nicolas Alonso-Vante, Professeur (Université de Poitiers, France)	Examineur
M. Aurélien Habrioux, Maître de conférences (Université de Poitiers, France)	Examineur
M. Stève Baranton, Maître de conférences (Université de Poitiers, France)	Examineur
M. Damien Dambournet, Maître de conférences (Université Pierre et Marie Curie, France)	Examineur

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé à l'Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers de l'Université de Poitiers au sein de l'équipe "SAMCat", sous la direction de M. Nicolas Alonso-Vante, Professeur, et de M. Aurélien Habrioux, Maître de conférences. Je les remercie pour leur gentillesse, leur disponibilité et leur bonne humeur quotidienne. J'ai appris énormément, à leurs côtés que ce soit dans le domaine scientifique ou sur le plan humain.

Je remercie Mme Sabine Petit, Directrice de recherche, pour m'avoir accueilli dans son institut.

J'exprime ma reconnaissance à M. François Lapique, Directeur de recherche, de l'Université de Lorraine, et Mme Christina Roth, Professeur, de Freie Universität Berlin, Allemagne, d'avoir accepté de juger ce travail en qualité de Rapporteurs auprès de l'Université de Poitiers.

Mes remerciements vont également à M. Junji Inukai, Professeur, de l'Université de Yamanashi, Japon, à la fois pour avoir accepté de juger ce travail en qualité d'Examineur et pour le long déplacement qu'il a dû effectuer pour assister à la soutenance.

Je tiens aussi à remercier M. Damien Dambournet, Maître de conférences, de l'Université Pierre et Marie Curie, et M. Stève Baranton, Maître de conférences, de l'Université de Poitiers, pour avoir accepté d'être examinateurs lors de la soutenance de thèse.

Ce travail est le fruit de nombreuses collaborations. Je voudrais remercier pour leur participation: Dr. A. S. Gago, Dr. C. Morais, Prof. J. Inukai, Prof. M. Watanabe, Prof. K. Kakinuma, Prof. T. Miyao, Dr. W. Vogel, Dr. A. Lewera, Dr. Y. Verde-Gomez, et Prof. P. B. Balbuena.

Tous mes remerciements au Prof. Junji Inukai et Prof. Masahiro Watanabe, pour m'avoir accueilli durant 3 mois au sein du Fuel Cell Nanomaterials Center de l'Université de Yamanashi, Japon.

Je souhaite également adresser mes remerciements à M. Teko Napporn, Chargé de recherche au CNRS, M. Christophe Coutanceau, Professeur, M. Boniface Kokoh, Professeur, et Mme Karine Servat, Maître de conférences, avec qui les discussions scientifiques ont été pour le moins fructueuses et je souhaite également saluer leur disponibilité au sein du laboratoire. Je souhaite également remercier M. Jean-Christophe Guillon, toujours disponible et prêt à aider les étudiants.

Les études de caractérisation physique ont été menées grâce à l'aide de N. Guignard, C. Canaff, J. Rousseau, C. Roudaut, S. Arrii-Clacens et J-D. Comparot que je remercie vivement. Je remercie les souffleurs de verre, principalement Claude Rouvier pour le temps qu'il m'a consacré, ainsi que Michel Chauveau pour leur savoir faire et leur disponibilité.

Et je ne serais oublier l'ensemble des permanents l'équipe "SAMCat", ainsi que les étudiants que j'ai côtoyé durant les trois années passées dans le laboratoire: Anna, Seydou, Yaovi, Thomas, Samuel, Vanessa...

Résumé

Les piles à combustible sans membrane polymérique comme les piles à combustible microfluidique ont des perspectives très intéressantes pour des applications énergétiques à basse puissance. L'étude menée consistait donc à poursuivre le développement de catalyseurs cathodiques nanométriques pouvant être utilisés en tant que cathode dans une pile à combustible microfluidique directe. Au cours de ce travail de thèse, une modification du comportement catalytique du platine a été réalisée grâce à un effet de support, d'alliage avec un métal de transition 3d (titane), ou bien encore par coordination de la surface de nanoparticules de platine avec un élément chalcogène (sélénium). Les effets induits par ces modifications sur les propriétés électroniques du matériau catalytique, et leurs implications sur son activité catalytique ont été étudiés au même titre que sa stabilité et sa tolérance vis-à-vis de petites molécules organiques. Les études ont été menées dans le but de présenter un nouveau paradigme des relations structure-activité, structure-stabilité et structure-tolérance gouvernant le comportement catalytique d'une surface de platine. Les expériences ont par voie de conséquence été conduites de façon à pouvoir séparer les effets catalytiques induits par le support, de ceux induits par un effet d'alliage ou bien encore par coordination des atomes de surface avec un élément chalcogène. En conclusion, ces études ont démontrés l'effet de l'interaction du métal avec le support (oxyde ou matériau carboné présentant divers degrés de graphitisation) sur l'activité et la stabilité des catalyseurs. Un autre point important, qui a été développé dans ce travail de thèse, est la modification du platine par un alliage ou par un élément non métallique (chalcogène) joue un rôle essentiel pour l'activité et la tolérance des catalyseurs. De plus, les électrocatalyseurs nanométriques synthétisés ont été utilisés à la cathode d'une pile à combustible microfluidique en environnement organique.

Mot clés: Effet de support, modification de surface, électrocatalyse, pile à combustible microfluidique.

Abstract

Fuel cells without polymeric membrane such as the microfluidic fuel cells (MFFC) possess very interesting perspectives for low-power energy applications. The study aimed at pursuing the development of nanometric cathodic catalysts and to study their activity, stability and tolerance in a microfluidic system. In the present thesis, the activity, stability and tolerance of Pt-based nanoparticle electrocatalysts were investigated. The effect of the support materials and the influence of surface modification by a second element including 3d transition metal (titanium) and chalcogenide (selenium) were studied. The separation and reduction of the complexity of the interaction between nanoparticles-support and nanoparticles modification by a second element enables to achieve a clear relationship of the structure-activity-stability-tolerance of the supported fuel-cell electrocatalysts. The present experimental results from the effects of the support materials and of the modification of Pt by a second element led to improve activity, stability and tolerance. The developed approach and acquired knowledge about surface property correlation can be further generalized and used in the design of advanced selective electrocatalysts. Furthermore, the synthesized electrocatalysts were used as cathode in an organic microfluidic fuel cell.

Keywords: Support effect, surface modification, electrocatalysis, microfluidic fuel cell.

Table des matières

Chapitre I

Introduction et Résumé Bibliographique	9
1.1. Les nanomatériaux pour les piles à combustible à base température	9
1.1.1. Les piles à combustible	9
1.1.1.1. Principe d'une pile à combustible directe (DFC).....	11
1.1.1.2. La pile à combustible microfluidique (MFFC)	16
1.1.2. Les catalyseurs à base de Pt utilisés pour la réaction de réduction du dioxygène	20
1.1.2.1. Généralités concernant la réaction de réduction du dioxygène sur platine	21
1.1.2.2. Effet du substrat	23
1.1.2.3. Platine modifié par un second élément (métal de transition, chalcogène).....	26
1.2. Objectifs et stratégies de recherche.....	29
Références	31

Chapitre II

Détails concernant les procédures expérimentales utilisées	39
2.1. La synthèse des matériaux supports et des catalyseurs nanométriques	39
2.1.1. La synthèse des matériaux supports.....	39
2.1.1.1. La synthèse des supports composites TiO ₂ /carbone	39
2.1.1.2. La synthèse des nanotubes de carbone multi-paroi (MWCNT).....	39
2.1.2. La synthèse des électrocatalyseurs.....	40
2.1.2.1. Le processus de photo-déposition	40
2.1.2.2. La voie carbonyle.....	41
2.1.2.3. La voie carbonyle modifiée (solvant-organique)	43
2.1.2.4. La sélénisation du platine en solvant aqueux.....	44
2.2. Les techniques de caractérisations des nanomatériaux	45
2.2.1. Les techniques physico-chimiques.....	45
2.2.1.1. La Microscopie Electronique en Transmission (MET).....	45

2.2.1.2. Diffraction des Rayons X (DRX).....	47
2.2.1.3. Spectrométrie de photoélectrons X (XPS)	50
2.2.1.4. Analyse Thermique Différentielle et Gravimétrie (ATD-ATG).....	51
2.2.1.5. Spectroscopie Raman.....	52
2.2.2. Electrochimie	53
2.2.2.1. Préparation de l'encre catalytique et de l'électrode de travail	53
2.2.2.2. La cellule électrochimique	54
2.2.2.3. La voltammétrie cyclique.....	55
2.2.2.4. Etude de réduction du dioxygène à l'aide de l'électrode tournante à disque.....	56
2.2.2.5. Etude en présence de molécule organique	61
2.2.2.6. Le CO-stripping	62
2.2.3. Spectroscopie d'impédance.....	62
2.2.4. Spectroscopie infrarouge de réflexion in-situ à transformée de Fourier.....	64
 2.3. Tests en piles à combustible microfluidique.....	 67
 Références	 72

Chapitre III

Activité et stabilité des électrocatalyseurs: effet du substrat	75
 3.1. TiO ₂ /carbon composites supported Pt nanoparticles electrocatalysts.....	 77
3.1.1. Interfacial behavior of oxide-carbon composite.....	78
3.1.2. Deposition of Pt nanoparticles onto oxide carbon composites via UV irradiation	80
3.1.3. TEM, XRD and TG-DTA characterization of Pt nanoparticles supported onto oxide-carbon composites	82
3.1.4. Study of the ORR kinetics on Pt/TiO ₂ /C electrocatalysts	84
3.1.5. Electrochemical stability of Pt/TiO ₂ /C electrocatalyst under potential cycling.....	86
3.1.6. XPS and CO stripping experiments realized on Pt/TiO ₂ /C electrocatalysts	87
3.1.7. Conclusions concerning the strong interaction between TiO ₂ /C composites and Pt nanoparticles.....	89
 3.2. Carbon-based materials possessing different graphitization degrees as substrate for platinum nanoparticles.	 90
3.2.1. Physicochemical characterization of carbon substrates	91

3.2.2. Physicochemical characterization of Pt/carbon (carbon= MWCNT-m and Vulcan XC-72) catalysts	94
3.2.3. Electrochemical probing of the substrate induced electron density on platinum.....	97
3.2.3.1. Voltammetric experiments	97
3.2.3.2 Probing of the strong interaction between platinum and highly ordered carbonaceous materials by means of FTIR experiments.....	100
3.2.4. Effect of the strong interaction between platinum and ordered carbonaceous materials on the stability of the catalyst under potential cycling	103
3.2.5. Conclusions	105
 3.3. Towards understanding the carbon-based substrates induced electronic modifications of platinum nanoparticles and deposition method effect	106
3.3.1. Carbon-based substrates induced modifications of platinum nanoparticles	107
3.3.2. Metal deposition method effect	110
 Résumé du chapitre et Conclusions	115
 References	118

Chapitre IV

Activité et tolérance des électrocatalyseurs de platine modifié par un second élément: Métal de transition et/or Chalcogènes	123
 4.1. Pt _x Ti _y /C nanoalloy electrocatalyst.....	125
4.1.1. Physical characterization.....	126
4.1.2. Electrochemistry.....	131
4.1.3. Conclusion	135
 4.2. Pt _x Se _y /C electrocatalyst	137
4.2.1. Results and Discussion.....	138
4.2.2. Conclusion.....	146
 Résumé du chapitre et Conclusions	147
 References	150

Chapitre V

Matériaux et systèmes pour l'application en pile à combustible microfluidique en environnement organique **153**

5.1. Pt_xTi_y and Pt_xSe_y use as cathodes in a methanol microfluidic fuel cell **155**

5.1.1. Results and discussion..... 155

5.1.2. Conclusion..... 160

5.2. Performance in a formic acid microfluidic fuel cell with Pt/MWCNT **161**

5.2.1. Results and discussion..... 162

5.2.2. Conclusion..... 170

Résumé du chapitre et Conclusions **171**

References **175**

Chapitre VI

Conclusions et Perspectives **177**

Liste des Figures et des Tableaux **183**

Liste de production scientifique de ce travail de thèse **189**

Chapitre I

Introduction et Résumé Bibliographique

1.1. Les nanomatériaux pour les piles à combustible à base température

Les nanomatériaux à base de platine sont particulièrement étudiés et largement employés en tant que catalyseurs dans les piles à combustible à membrane échangeuse de protons. Ces matériaux présentent en effet un intérêt important en raison de leur remarquable activité tant vis-à-vis de l'oxydation des alcools que de la réduction du dioxygène moléculaire, le tout dans un milieu électrolytique acide. Néanmoins, il reste encore à adresser un certain nombre de propositions en vue de résoudre les problématiques liées à la réduction des coûts de production du catalyseur ainsi qu'à l'augmentation de son activité catalytique. Ce manuscrit visera uniquement à étudier ces problématiques en prenant pour cadre d'étude la réaction de réduction du dioxygène. C'est pourquoi, dans ce premier chapitre, une brève description des piles à combustible directe sera suivie d'une étude bibliographique concernant les nanomatériaux à base de platine pouvant être utilisés en tant que catalyseurs pour la réaction de réduction du dioxygène en milieu acide. Une attention toute particulière sera portée à l'étude des différents effets susceptibles de modifier à la fois leur activité catalytique et leur tolérance vis-à-vis d'une molécule organique (effet de substrat, modification du platine par un second élément).

1.1.1. Les piles à combustible

Dans le contexte environnemental et énergétique mondial, les piles à combustible apparaissent comme des applications très prometteuses présentant de faibles émissions de polluants ainsi qu'un rendement relativement élevé. De plus, les nuisances sonores sont très

faibles ce qui peut faciliter leur utilisation en milieu urbain. Les piles à combustible peuvent être classifiées en cinq grands types selon la nature de l'électrolyte qu'elles emploient et leur température de fonctionnement (cf. **Figure 1**). Ces cinq classes de pile à combustible sont les suivantes:

- Les piles alcalines (Alkaline Fuel Cells: AFC)
- Les piles à oxydes solides (Solid Oxide Fuel Cells: SOFC)
- Les piles à carbonates fondus (Molten Carbonate Fuel Cells: MCFC)
- Les piles à acide phosphorique (Phosphoric Acid Fuel Cells: PAFC)
- Les piles à membrane échangeuse de proton (Proton Exchange Membrane Fuel Cells: PEMFC)

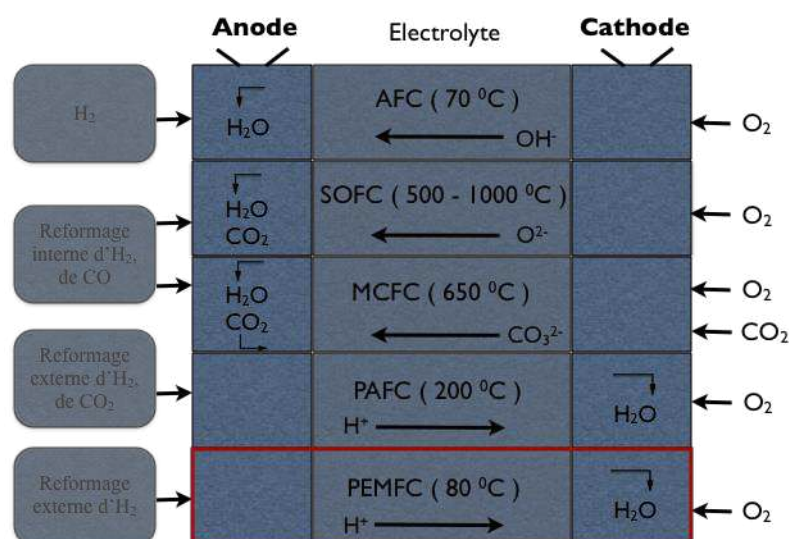


Figure 1. Les différents types de piles à combustible.

Tous ces types de piles à combustible ont eu plus ou moins de succès en utilisant le plus souvent, l'hydrogène et l'oxygène respectivement en tant que combustible et comburant. Cependant de tels systèmes présentent à la fois un problème lié à la production d'hydrogène pur mais aussi une problématique liée au stockage du combustible et par voie de conséquence un problème de sécurité. La production d'hydrogène peut être réalisée par électrolyse de l'eau

mais aussi par reformage d'alcools, d'hydrocarbures ou bien encore de gaz naturel. Ce processus entraîne la formation de produits gazeux tels que O_2 , CO ou bien encore CO_2 . Malgré les différentes procédures de purification du gaz de reformage mises en place, le monoxyde de carbone qui est un poison du matériau catalytique, reste présent au sein du mélange gazeux. Une façon de palier les problèmes de stockage consiste à utiliser un combustible liquide. La combustion électrochimique de liquides facilement manipulables et aisément stockables tels que le méthanol ou bien encore l'acide formique constitue sans conteste un choix d'intérêt dans le but de développer des convertisseurs d'énergie portables pouvant être utilisées dans des applications nomades (téléphone portable, ordinateur portable, etc.). Les piles à combustible utilisant un combustible liquide tel que le méthanol (Direct Methanol Fuel cell: DMFC) ou l'acide formique (Direct Formic Acid Fuel Cell: DFAFC) portent le nom de pile à combustible directe (Direct Fuel Cell: DFC).

1.1.1.1. Principe d'une pile à combustible directe (DFC)

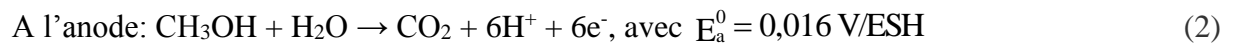
Dans une pile à combustible, l'énergie chimique peut être convertie en énergie électrique. La force électromotrice correspondante à l'équilibre peut être calculée selon l'équation (1):

$$\Delta G + nFE_{eq} = 0 \text{ avec } \Delta G < 0 \quad (1)$$

Où ΔG est la variation d'enthalpie libre de la réaction, E_{eq} est la force électromotrice de la pile à l'équilibre, n est le nombre théorique d'électrons échangés, et F est la constante de Faraday (96500 C).

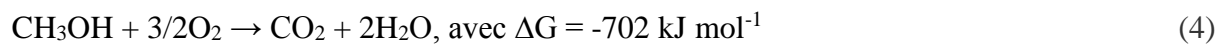
Un schéma d'une pile directe est présenté sur la **Figure 2**. Les électrodes anodique et cathodique sont séparées par une membrane polymérique échangeuse de protons (Nafion®).

Le combustible est oxydé à l'anode et l'oxygène est réduit à la cathode. A titre d'exemple, les réactions ayant lieu aux électrodes d'une DMFC sont les suivantes:



ESH: Electrode Standard à Hydrogène

La réaction complète est donc:



La force électromotrice standard de la pile va alors pouvoir s'obtenir comme suit:

$$E_{\text{eq}}^0 = E_c^0 - E_a^0 = -\frac{\Delta G}{6F} = 1,213 \text{ V} \quad (5)$$

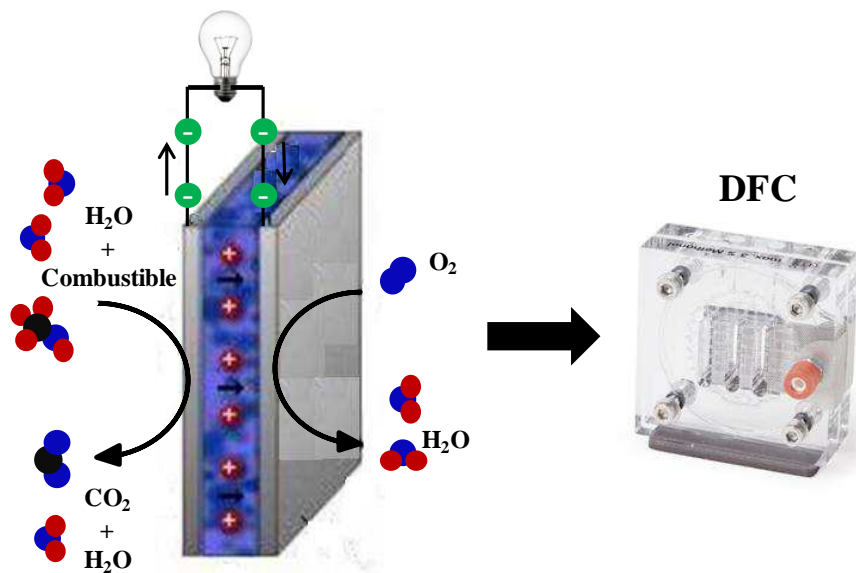


Figure 2. Schéma de fonctionnement d'une pile à combustible directe.

Pour une pile à combustible, l'énergie électrique fournie au circuit extérieur, $W_e = -nFE$, conduit dans des conditions de fonctionnement réversible (c'est-à-dire à l'équilibre) à un rendement théorique réversible ϵ_{rev} .

$$\epsilon_{\text{rev}} = \frac{W_e}{\Delta H} \quad (6)$$

Lorsque la pile débite un courant I , la force électromotrice de la pile $E(I)$ est inférieure à E_{eq} . Ceci est du à différents phénomènes irréversibles liés à la vitesse finie des réactions électrochimiques. Cette perte en potentiel aux électrodes porte le nom de surtension (cf. **Figure 3**).

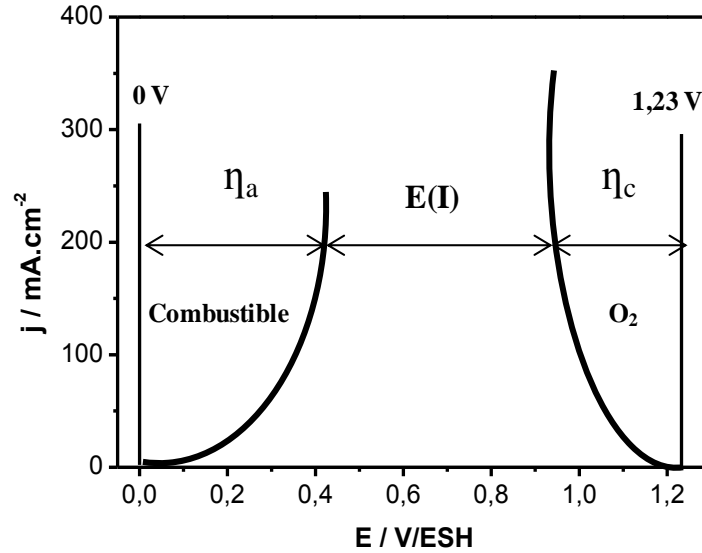


Figure 3. Caractéristiques courant-potentiel d'une anode à combustible et d'une cathode à oxygène.

L'évolution de la tension de cellule en fonction du courant appliqué à l'électrode peut, par voie de conséquence, être décrite par l'équation suivante:

$$E(I) = E_{eq}^0 - (|\eta_a| + |\eta_c|) - R_e I \quad (7)$$

Avec η_a et η_c sont les surtensions anodique et cathodique, I est l'intensité du courant qui traverse la cellule et R_e est la résistance de l'électrolyte.

Compte-tenu des pertes liées aux surtensions, à la résistance de l'électrolyte et au rendement faradique, le rendement de la pile s'écrit de la façon suivante:

$$\varepsilon = \frac{W_e}{\Delta H} = \frac{-n_{exp} F E(I)}{\Delta H} = \frac{-n F E_{eq}^0}{\Delta H} \cdot \frac{E(I)}{E_{eq}^0} \cdot \frac{n_{exp}}{n} \quad (8)$$

$$\text{soit, } \varepsilon = \varepsilon_{rev} \cdot \varepsilon_E \cdot \varepsilon_F \quad (9)$$

où $\varepsilon_E = \frac{E(I)}{E_{eq}^0}$ est le rendement en potentiel, $\varepsilon_F = \frac{n_{exp}}{n}$ est le rendement Faradique, et n est le

nombre maximal d'électrons échangés par molécule de combustible.

Note: n_{exp} est le nombre expérimental d'électrons échangés. Ce nombre peut être inférieur à n si la réaction de combustion n'est pas complète.

Pour augmenter le rendement d'une pile à combustible directe il est essentiel d'augmenter son rendement en potentiel. Il est donc nécessaire de diminuer les surtensions aux électrodes (écart entre le potentiel sous débit $E(I)$ et le potentiel d'équilibre). Ceci nécessite à la fois le développement de nouveaux matériaux et l'étude des paramètres capables d'augmenter la cinétique des réactions électrochimiques.

Comme mentionné au paragraphe précédent, un autre combustible pouvant être utilisé dans une pile à combustible directe est l'acide formique. L'acide formique peut être oxydé électrochimiquement selon l'équation suivante [1]:



La valeur du potentiel standard du couple CO_2/HCOOH montre que la pile à combustible à acide formique direct (DFAFC) peut fonctionner à une tension de travail supérieure que celle de méthanol direct (DMFC). Un autre avantage de l'utilisation d'acide formique est sa cinétique d'oxydation élevée en utilisant le palladium comme catalyseur [2,3]. Une comparaison thermodynamique des piles directes à méthanol et à acide formique peut-être réalisée à l'aide des valeurs mentionnées dans le **Tableau 1**.

Nous pouvons noter que le rendement réversible théorique de chacune des piles est très élevée et dépasse notamment celui obtenu avec l'hydrogène comme combustible ($\varepsilon_{rev} = 83\%$). L'acide formique possède certes une énergie spécifique moins élevée que le méthanol mais la pile directe à acide formique possède une force électromotrice théorique bien plus élevée. De plus, l'acide formique est un combustible particulièrement intéressant puisqu'il est non-

toxique contrairement au méthanol. De plus la DFAFC est moins sujette au problème de « cross-over » du combustible que la DMFC [4]. Cependant, l'oxydation des deux molécules se fait selon un mécanisme réactionnel pouvant impliquer (mécanisme indirect) ou non (mécanisme direct) la formation d'une espèce CO_{ads} . En prenant en compte cette dernière considération il est bien évident que les catalyseurs capables d'améliorer la cinétique d'oxydation de l'acide formique en milieu acide sont de même nature chimique que ceux capables d'oxyder le méthanol. Nous pouvons noter que l'oxydation du méthanol peut de plus mener à la formation de produits minoritaires tels que le formaldéhyde ou bien encore l'acide formique [5,6].

Tableau 1: Différents paramètres thermodynamiques caractérisant les piles directes à méthanol et à acide formique [7].

	Méthanol (CH_3OH)	Acide Formique (HCOOH)
Type de pile à combustible	DMFC	DFAFC
Etat physique du combustible	Liquide	Liquide
Sécurité	Inflammable, toxique	Corrosif
Densité d'énergie	4819 W.h.L^{-1}	2104 W.h.L^{-1}
Energie théorique spécifique	6073 Wh.kg^{-1}	1630 Wh.kg^{-1}
ΔG^0	-702 kJ.mol^{-1}	-285 kJ.mol^{-1}
Nombre d'électrons	6	2
$E_{\text{pile}}(\text{OCV, théorique})$	1,213 V/ESH	1,479 V/ESH
Rendement théorique	97	100
Produit d'oxydation complète	CO_2	CO_2
Catalyseurs anodiques	Pt ou Pt_xRu_y	Pt ou Pd
Catalyseurs cathodiques	Pt_xM_y (M = Cr and Ti)	Pt_xM_y (M = Cr and Ti)
	Pt_xX_y (X = S and Se)	Pt_xX_y (X = S and Se)
	Catalyseurs tolérants à base de Pt	Catalyseurs tolérants à base de Pt

1.1.1.2. La pile à combustible microfluidique (MFFC)

Le développement des piles à combustible directes, est toujours entravé par des difficultés diverses. On peut ainsi dénombrer quelques problématiques telles que la faible activité des matériaux catalytiques, la faible sélectivité des catalyseurs, la gestion de l'eau et l'entrecroisement de combustible [8]. L'entrecroisement de combustible est principalement lié à la perméabilité de la membrane de Nafion® vis-à-vis du combustible. Il est possible de surmonter cette difficulté en évitant complètement l'utilisation d'une membrane polymère. Dans ce contexte, les piles à combustible microfluidique (MFFC) ou piles à combustible à écoulement laminaire (LFFC) ont un intérêt bien particulier. Ces dernières ont été développées par le groupe du Professeur J. A. Kenis à l'Université d'Illinois à Urbana-Champaign aux États-Unis [9]. Ces piles ont par la suite été développées puis étudiées par le groupe du Professeur D. Sinton à l'Université de Victoria au Canada [10]. Sans tenir compte de la membrane polymère, le coût de la pile à combustible peut être considérablement réduit. De plus, certaines problématiques inhérentes aux piles à combustible à membranes échangeuses de protons (contrôle de l'humidification de la membrane, gestion de l'eau, gonflement de la membrane) peuvent être minimisées. Les inconvénients liés à la dégradation de la membrane polymère et au retraitement de la membrane usagée n'ont plus besoin d'être considérés lors de l'utilisation de l'interface liquide-liquide (membrane virtuelle) entre deux écoulements laminaires.

Les écoulements dans ces systèmes sont régis par les lois physiques associées à la mécanique des fluides s'écoulant sous régime laminaire. Les écoulements laminaires sont constitués par des fluides s'écoulant parallèlement les uns par rapport aux autres, conduisant à une interface liquide-liquide bien définie. Cela est possible, en particulier, lorsque le canal d'écoulement est de dimension micrométrique. Le nombre de Reynolds caractérisant l'écoulement présente

alors une faible valeur ($Re < 2000$). Le nombre de Reynolds caractérise le rapport entre les forces d'inertie et les forces de viscosité:

$$Re = \frac{\rho U D_h}{\mu} \quad (11)$$

Où ρ , la masse volumique du fluide, $kg.m^{-3}$;

U , la vitesse caractéristique moyenne du fluide, $m.s^{-1}$;

D_h , le diamètre hydraulique, m ;

μ , la viscosité cinématique, $m^2.s^{-1}$.

Lorsque la dimension des microcanaux est inférieure à 1 mm et supérieure à 1 μm [11], la manipulation des fluides à l'intérieur de ces canaux est dénommée sous le terme de « microfluidique ». Avec un facteur d'échelle R , le ratio entre la surface et le volume du fluide ($R^{-1}=R^2/R^3$) diminue avec la miniaturisation. Les systèmes microfluidiques peuvent permettre de maîtriser la dépendance d'échelle des propriétés d'interface. Il est alors possible d'exploiter plusieurs séries d'applications. Quand les systèmes microfluidiques sont réduits en taille, le régime de flux laminaire caractérisé par une faible valeur du nombre de Reynolds est établi. Dans ce cas, les effets surfaciques (tension de la surface, viscosité) peuvent dominer les effets volumiques. Ceci offre la possibilité, à l'échelle micrométrique, d'obtenir un écoulement laminaire de plusieurs liquides dans un microcanal. Ces liquides sont en contact selon une interface confinée. Grâce au continuum et à la nature laminaire de l'écoulement des liquides au sein des microcanaux [11], l'équation de conservation de la masse peut être écrite comme suit:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla(\rho \vec{u}) = 0 \quad (12)$$

La masse volumique (ρ) du fluide étant constante, nous obtenons la condition d'incompressibilité de flux, $\nabla \vec{u} = 0$. Pour un fluide visqueux newtonien satisfaisant à la condition d'incompressibilité, la vitesse d'écoulement et la pression peuvent être déterminées

indépendamment de l'énergie. Le bilan de la quantité de mouvement peut être exprimé selon l'équation simplifiée de Navier (Equation de Navier-stokes) :

$$\rho\left(\frac{\partial \vec{u}}{\partial t} + \vec{u}\nabla\vec{u}\right) = -\nabla p + \mu\nabla^2 \vec{u} + \vec{f} \quad (13)$$

Où p est la pression, et f représente l'ensemble des forces dues aux différents champs de forces extérieures.

Dans la pile à combustible microfluidique (cf. **Figure 4**), deux flux parallèles et laminaires séparés de combustible et de comburant s'écoulent dans les canaux et sont en contact pour créer une interface liquide-liquide. L'interface liquide-liquide agit comme un séparateur virtuel entre les flux de combustible et de comburant. Pour obtenir une conductivité ionique entre les deux électrodes, les flux de combustible et de comburant doivent contenir un électrolyte support.

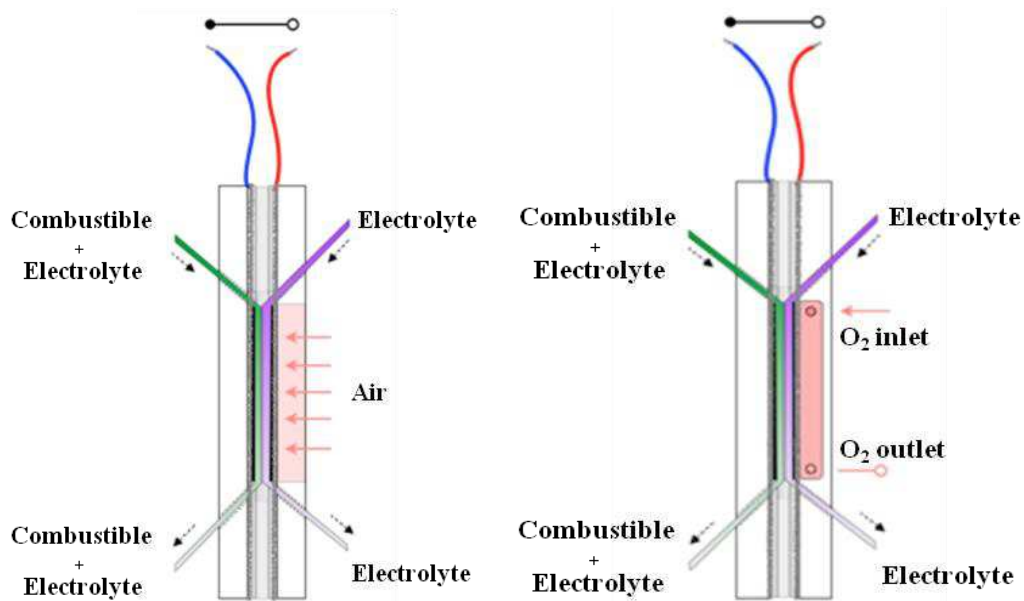


Figure 4. Schéma de la pile à combustible microfluidique auto-transpirante avec air (à gauche) ou avec O₂ (à droite).

Comme le montre la **Figure 5**, la diminution de la différence de potentiel aux bornes de la pile microfluidique en cours de débit résulte de différents mécanismes de perte en tension. Ces différents phénomènes d'ordre cinétique sont les pertes ohmiques, les surtensions

d'activation et les limitations dues à la diffusion des réactifs. Ainsi l'évolution de la différence de potentiel aux bornes de la pile peut être exprimée comme suit:

$$E_{pile}(T, P) = E^{\circ}(T, P) - \eta_{a,anode} - |\eta_{a,cathode}| - \eta_r - \eta_{m,anode} - |\eta_{m,cathode}| - \eta_x \quad (14)$$

Où $\eta_{a,anode}$ et $\eta_{a,cathode}$ sont les surtensions d'activation, η_r est la perte ohmique, $\eta_{m,anode}$ et $\eta_{m,cathode}$ sont les pertes liées à la diffusion des réactifs et η_x est la perte liée à l'entrecroisement de combustible.

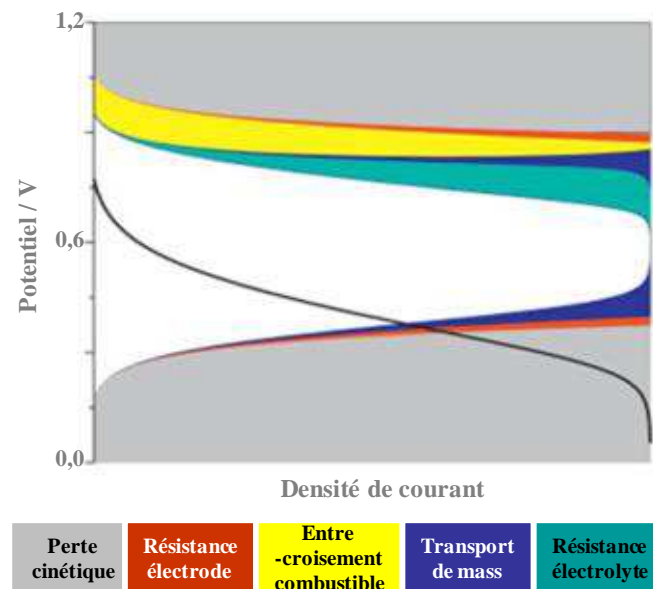


Figure 5. Schéma illustrant l'effet des différentes pertes de tension sur la différence de potentiel aux bornes d'une pile microfluidique.

Du fait de la lenteur de la cinétique d'oxydation de molécules organiques telles que le méthanol et l'acide formique, la perte liée à l'activation est plus importante dans une pile à combustible directe que dans une pile à combustible H_2/O_2 .

La perte ohmique est principalement attribuée à la résistance ionique au sein de l'électrolyte, à la résistance électronique dans les électrodes et aux résistances de contact entre électrodes et connections. La résistance de l'électrolyte support dépend de la longueur de transport de charges entre électrodes, de la surface transversale de transport et de la conductivité ionique. Typiquement, l'épaisseur d'une membrane Nafion[®] est comprise entre 50 et 200 μm . Dans

une pile microfluidique, la distance entre la cathode et l'anode est comprise entre 500 et 1500 μm ce qui conduit à une perte ohmique totale plus importante que dans la pile à combustible à membrane échangeuse de protons [12].

La faiblesse des concentrations en comburant et en combustible constitue la principale raison engendrant la perte de tension due au transport de matière. La perte par transport de matière joue un rôle important en ce qui concerne la chute de tension de la pile observée pour de hautes densités de courant et ce lorsque la pile évolue à faible vitesse d'écoulement laminaire.

Les pertes liées à l'entrecroisement de combustible sont illustrées sur la **Figure 6**. Bien qu'il n'y ait pas de membrane comme barrière physique entre l'anode et la cathode, il existe toujours le problème de l'entrecroisement de combustible pour ce type de piles (cf. schéma à droite, sur la **Figure 6**). En effet, le combustible diffuse (« diffusive mixing ») au travers de l'interface entre l'anolyte et le catholyte et par conséquent, il s'oxyde sur la cathode. Ainsi l'activité à la cathode diminue suite à la création d'un potentiel mixte qui résulte de la compétition entre deux réactions, la réduction du dioxygène et l'oxydation du combustible. Ceci affecte la performance globale de la MFFC.

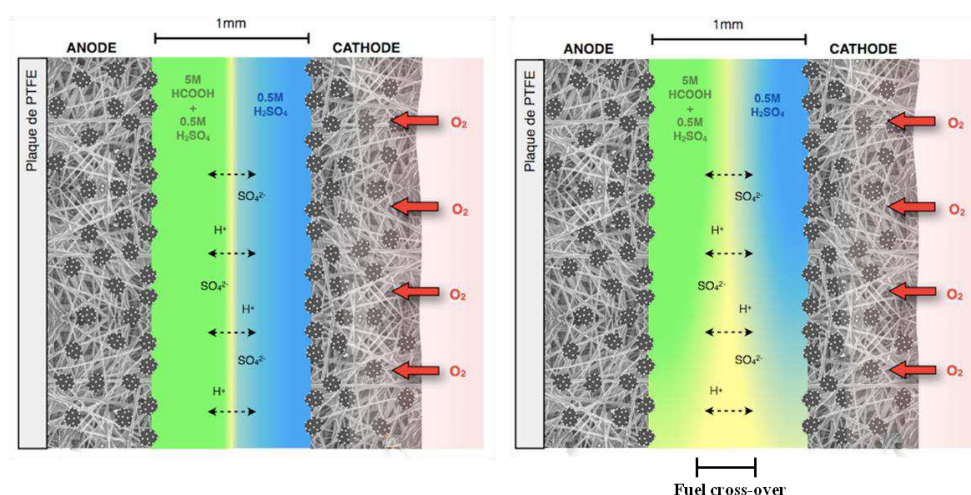


Figure 6. Interface liquide-liquide dans une pile à combustible microfluidique «auto-transpirante».

1.1.2. Les catalyseurs à base de Pt utilisés pour la réaction de réduction du dioxygène

1.1.2.1. Généralités concernant la réaction de réduction du dioxygène sur platine

Malgré les nombreuses études visant à développer un matériau efficace ne contenant pas de métaux nobles pour catalyser la réaction de réduction du dioxygène en milieu acide, les catalyseurs à base de platine restent toujours le meilleur choix [13]. Cette réduction est une réaction présentant une cinétique lente, ce qui conduit à une perte de tension de la pile. En milieu aqueux, deux mécanismes parallèles peuvent être considérés pour la réaction de réduction du dioxygène: un mécanisme direct à 4 électrons; et une succession de deux mécanismes à 2 électrons, avec la formation d'un intermédiaire peroxyde (H_2O_2) [14,15] comme le montre la **Figure 7** et le **Tableau 2**. Durant les deux dernières décennies, des articles et des revues ont été publiés sur la réaction de réduction du dioxygène catalysée par des matériaux à base de Pt [16,17], des alliages de Pt avec un métal de transition [18,19], et des nanoparticules de Pt modifiées par des chalcogènes [20,21]. La première étape de la réaction de réduction du dioxygène consiste à adsorber la molécule de dioxygène. Différents modes d'adsorption ont été notamment proposés par Yeager [22] dans le courant des années 70. Ces différents modes d'adsorption (modèle de Griffith, modèle de Pauling, modèle ponté) conduisent à des mécanismes de réduction différents. Le modèle de Griffith ainsi que le modèle ponté mettent en jeu une interaction liante entre l'orbitale d_z du platine et l'orbitale π du dioxygène. L'interaction anti-liante est assurée entre les orbitales d_x et d_y du platine et l'orbitale π^* du dioxygène [23]. Ces interactions entre orbitales permettent de fragiliser la liaison O-O ce qui favorise la formation d'eau en tant que produit de réaction. Le modèle de Pauling, quant à lui, conduit à une étape d'adsorption au cours de laquelle la liaison O-O n'est que très peu perturbée. La formation de peroxyde d'hydrogène en tant que produit de réaction est alors favorisée.

Tableau 2. Valeurs des potentiels standards des couples pouvant être mis en jeu dans le processus de réduction du dioxygène.

Réaction mise en jeu	Potentiel thermodynamique dans les conditions standards et à 25 °C, V/ESH
$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow H_2O$	1,229
$O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2$	0,70
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$	1,76

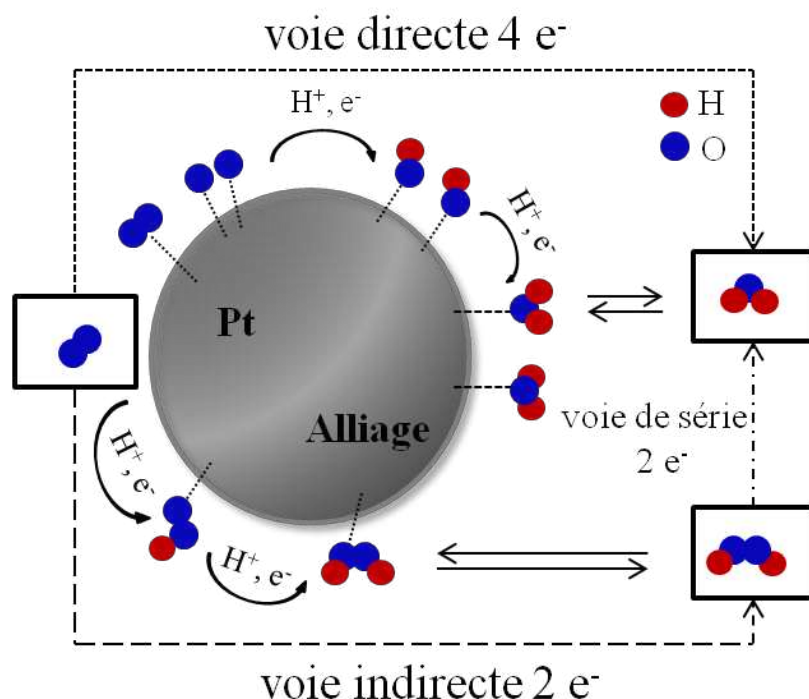


Figure 7. Schéma des mécanismes de la réaction de réduction du dioxygène sur les catalyseurs à base de platine ou alliage de platine.

Etant donné que les caractéristiques intrinsèques (densité électronique proche du niveau de Fermi, structure cristallographique, etc.) du catalyseur « platine » influent grandement sur le mécanisme de réduction du dioxygène moléculaire, nous allons dans la suite de cette partie bibliographique nous intéresser aux différents moyens permettant de modifier ces caractéristiques. Nous nous attarderons ainsi sur les moyens actuellement mis en œuvre dans le but d'augmenter l'activité catalytique d'une surface nanostructurée de platine, sa tolérance vis-à-vis de petites molécules organiques (méthanol, acide formique) et sa stabilité. Les moyens mis en œuvre pour réduire la quantité de platine utilisée et ainsi diminuer le coût des

catalyseurs seront également investigués. Pour répondre à ces différentes problématiques, nous allons nous intéresser dans un premier temps aux effets induits par:

- Le substrat (matériaux carbonés, composites carbone oxyde, etc.);
- La modification du platine par un second élément (un métal de transition 3d, un élément chalcogène).

1.1.2.2. Effet du substrat

Les électrocatalyseurs conventionnels à base de platine sont typiquement supportés sur des matériaux carbonés possédant une grande surface spécifique. L'utilisation des supports carbonés peut améliorer la dispersion des métaux actifs, et peut par voie de conséquence conduire à une augmentation de l'activité catalytique des électrocatalyseurs [24]. Les supports les plus communément utilisés sont les matériaux carbonés de type carbone Vulcan tels que le Vulcan XC-72 ou bien encore le Vulcan XC-72R. Malgré leurs avantages, comme une haute conductivité électronique et une grande surface spécifique, le dépôt de nanoparticules de platine sur ces supports engendre aussi l'émergence de nombreuses problématiques telles que la faible stabilité et donc la faible durabilité des électrocatalyseurs lors des tests en pile [25,26]. En effet, le carbone Vulcan n'est pas stable, il s'oxyde thermodynamiquement en CO_2 à un potentiel de 0,21 V/ESH [27] et à 0,97 V/SHE en milieu acide. Cette valeur fut mesurée par spectrométrie de masse couplée à l'électrochimie (Differential Electrochemical Mass Spectroscopy: DEMS) [26]. C'est la raison pour laquelle des études sont actuellement menées sur le développement de nouveaux supports afin d'améliorer l'activité électrocatalytique des catalyseurs pour la réaction de réduction du dioxygène, ainsi que leur stabilité et leur tolérance vis-à-vis de petites molécules organiques. Des études ont notamment été réalisées sur l'utilisation de différents matériaux à base de carbone (carbones « graphitiques », matériaux à base de graphène) [28-32] ou bien encore sur des nouveaux

supports composites à base d'oxydes métalliques [33-37]. L'ensemble des travaux présentant ces nouveaux développements seront discutés dans la suite de cette partie bibliographique.

Les supports carbonés

Par nature, les matériaux carbonés nanostructurés offrent des points d'ancrages pour un centre métallique nanodivisé. Mis à part son inertie chimique, le carbone possède aussi de nombreuses propriétés physiques intéressantes (conductivité électronique, grande surface spécifique). Il a de plus été démontré qu'une modification électronique du matériau catalytique pouvait être réalisée par interaction forte avec un matériau carboné [38]. En fait, cette interaction peut conduire à une excellente durabilité, ainsi qu'à une considérable tolérance vis-à-vis de la molécule de CO [39,40]. Il a été précédemment proposé que des supports carbonés présentant un haut degré de graphitisation comme les nanotubes de carbone (CNT) sont beaucoup plus stables thermiquement et électrochimiquement en raison de leur résistance accrue à la corrosion. L'excellente stabilité des nanotubes de carbone conduit à une forte stabilité pour les catalyseurs Pt/CNT [41]. En outre, l'augmentation du degré de graphitisation mène à une augmentation de l'interaction entre les nanoparticules de Pt et les sites π de la surface, qui agissent comme des centres d'ancrage pour le platine, renforçant ainsi l'interaction métal-support [38,42]. Grâce à l'existence de cette interaction métal-carbone, il apparaît que l'utilisation des nanotubes de carbone améliore la durabilité des électrocatalyseurs Pt/CNT ainsi que leur tolérance vis-à-vis de la molécule de CO [29]. Cette interaction métal-carbone peut de plus être modulée en jouant à la fois sur la méthode de synthèse des nanoparticules ainsi que sur le degré d'ordre de la structure carbonée [29,43]. Des études au cours desquelles l'activité catalytique de nanoparticules de platine déposées sur des nanotubes de carbone vis-à-vis de la réaction de réduction du dioxygène a été comparé à celle de nanoparticules de platine supportées sur Vulcan XC-72 ont conclu à une amélioration de l'activité catalytique du matériau [44,45].

Les supports à base d'oxydes

L'utilisation des matériaux carbonés nanométriques a permis d'augmenter la performance électrocatalytique des catalyseurs. Malgré tout, le phénomène de corrosion est toujours présent pour les catalyseurs à base de platine supporté sur carbone. En effet, même si la cinétique de la réaction d'oxydation du carbone en dioxyde de carbone a été considérablement réduite par utilisation de matériaux présentant un haut degré de graphitisation, l'élimination complète du phénomène de corrosion n'a pas été atteinte. Dans ce contexte, de nouveaux supports composites à base d'oxydes métalliques (MnO_x [46], SiO_2 [47], WO_x [48], NbO_2 [49] et TiO_2 [33,36,37,50,51]) ont été développés durant la dernière décennie. Parmi ces composites, ceux à base de TiO_2 et plus particulièrement de TiO_x [52], sont les plus étudiés pour le développement de nouveaux substrats destinés à supporter des nanoparticules de platine. Ces nombreuses études montrent tout d'abord que, lorsque le platine est en interaction avec le TiO_2 , son activité catalytique pour la réaction de réduction du dioxygène et l'oxydation de CO est améliorée par rapport au Pt supporté sur carbone Vulcan XC-72 [37,50,53,54]. Cela est attribué à l'effet de l'interaction métal-support (Strong Metal-Substrate interaction, SMSI) [46,55,56]. De plus, l'utilisation d'oxydes comme support peut être un choix prometteur pour supporter le platine, car la substitution du carbone permet d'éliminer les problèmes de corrosion [57,58]. Des études ont également mis en évidence que les catalyseurs supportés sur oxydes sont plus stables que ceux supportés sur carbone. L'amélioration de la stabilité peut s'expliquer par une diminution de la corrosion du carbone grâce à la présence de l'oxyde [46,57], et en particulier par la diminution du contact direct entre les nanoparticules de platine et le carbone [54]. Une seconde explication est la force de l'interaction métal-support entre le platine et l'oxyde [55,56,59]. En outre, cette interaction métal-support implique l'augmentation de la tolérance du platine vis-à-vis de la molécule de CO [29,53].

1.1.2.3. Platine modifié par un second élément (métal de transition, chalcogène)

Les alliages du platine avec les métaux de transition 3d

La conception et le développement de nanomatériaux à base de platine présentant des propriétés catalytiques remarquables ont attirées beaucoup d'attention en raison de leur potentiel pour le développement de nouvelles applications dans le domaine des piles à combustible. Dans le but de réduire la quantité de platine utilisée dans les catalyseurs, des matériaux à base d'alliage de platine avec d'autres métaux de transition ont été développés [18,19]. De nombreuses études ont été reportées dans la littérature en ce qui concerne la synthèse d'alliage de platine avec d'autres métaux de transition, présentant une augmentation d'activité catalytique envers la réaction de réduction du dioxygène pour des applications en pile à combustible [60-65]. Dans un alliage à base de Pt, les autres éléments utilisés peuvent améliorer l'activité catalytique par effet d'ensemble [66] et/ou par effet électronique (ligand) [67]. Du fait du nombre d'éléments pouvant être concernés ainsi que du nombre infini de compositions de surfaces potentielles, les alliages de platine avec les métaux de transition 3d offrent d'innombrables possibilités pour la conception et le développement de catalyseurs avancés présentant une augmentation d'activité catalytique [68,69], de sélectivité [70] ainsi que de durabilité [71,72]. Les études menées jusqu'alors montrent que l'activité des électrocatalyseurs à base de platine peut être améliorée en alliant ce dernier avec des métaux de transition tels que Fe, Co ou Ni [73]. Parmi les métaux de transition, le titane est d'un intérêt bien particulier car il présente une stabilité importante dans des électrolytes acides [71,74]. Il a de plus été reporté que les alliages de type $Pt_{75}Ti_{25}$ présentaient une activité catalytique accrue envers la réaction de réduction du dioxygène, et ce en comparaison de ce qui peut être obtenu avec du platine [75].

Les surfaces de Pt modifiées par un élément chalcogène

Les nanomatériaux présentant une surface modifiée par un élément chalcogène (Se et S) [20,21,76], montrent une augmentation de tolérance vis-à-vis du méthanol par rapport au Pt seul. La modification de la surface est à l'origine de cet effet. L'effet de la modification de surface d'autres métaux que le platine par des éléments chalcogènes sur la performance catalytique du matériau envers la réaction de réduction du dioxygène a également été étudiée [77-80]. Les éléments chalcogènes peuvent modifier la réactivité de la surface, par changement des propriétés électroniques des métaux. Cette modification par effet ligand implique une modification de l'activité des catalyseurs. Cependant du fait de leur activité catalytique réduite (basse valeur du potentiel de début de réduction) vis-à-vis de la réaction de réduction du dioxygène, les catalyseurs à base de chalcogènes de platine souffrent de la comparaison avec le platine seul. Néanmoins, le platine est connu comme un des meilleurs catalyseurs envers la réaction de réduction du dioxygène, mais il présente aussi une très bonne activité catalytique envers l'oxydation du méthanol. Lorsque les catalyseurs de platine sont modifiés par des éléments chalcogènes, le centre métallique (Pt) conserve une activité catalytique prononcée pour la réaction de réduction du dioxygène en présence de méthanol. L'avantage de ces catalyseurs à base de platine modifiés par un élément chalcogène est donc leur grande tolérance en présence de molécule organique telles que le méthanol [20, 21, 76]. Grâce à leur activité et tolérance, ces matériaux ouvrent la voie tant pour le développement des piles à combustible à alcool que des piles à combustible sans membranes. De plus, ces catalyseurs ouvrent également des perspectives intéressantes en ce qui concerne le développement des micro- ou nano-piles à réactifs mélangés qui ont de nombreuses applications pour l'électronique portable.

Pour résumer, ces études démontrent bien que la nature du métal, la modification de ce métal par un alliage ou par des éléments non métalliques (chalcogènes) joue un rôle essentiel pour

l'activité et la tolérance des catalyseurs. De plus, un autre point important, qui sera développé dans ce travail de thèse, est l'effet de l'interaction du métal avec le support (oxyde ou matériau carboné présentant divers degrés de graphitisation) sur l'activité et la stabilité des catalyseurs.

1.2. Objectifs et stratégies de recherche

Ces dernières années, de nombreuses nouvelles approches pour la synthèse d'électrocatalyseurs destinés à être insérés dans des piles à combustible à alcools directes ont été développées et étudiées. En vue du développement d'une application, les matériaux synthétisés doivent présenter une surtension réduite envers la réaction de réduction du dioxygène. Ceci doit être combiné à une considérable tolérance face aux molécules organiques. De plus ces matériaux doivent être stables dans les conditions requises pour la réaction de réduction du dioxygène. Les définitions utilisées, au cours de ce travail, pour déterminer l'activité des électrocatalyseurs ainsi que les objectifs d'activité visés sont décrits dans le **Tableau 3**.

Tableau 3. Définitions et objectifs d'activité des électrocatalyseurs cathodiques pour le développement de piles à combustible à alcools directes [17,81].

Définitions et objectifs d'activité

- La surface active de Pt normée à S (ESA) est mesurée par la quantité de charge associée à l'adsorption et à la désorption des atomes d'hydrogène sur l'électrocatalyseur à base de platine.
- Le teneur de Pt en la masse de Pt (mg).
- L'activité cinétique de la réaction de réduction du dioxygène est définie par la densité de courant cinétique mesuré à 0,9 V/ERH.
- L'activité spécifique A_s est déterminée par le courant cinétique à 0,9 V/ESH divisé par la surface active.
- L'activité massique A_m est obtenue par le courant cinétique à 0,9 V/ESH divisé par la teneur en Pt.
- Les objectifs du Département d'Energie (DOE) aux États-Unis sont respectivement de 0,44 A/mg Pt pour A_m (année 2017) et 0,72 mA/cm² Pt pour A_s (année 2015).

Le but de ce travail de thèse consiste à améliorer la compréhension profonde des relations structure-activité, structure-tolérance et structure-stabilité des électrocatalyseurs à base de nanoparticules de platine. De plus la compréhension de l'effet de l'interaction du métal avec

le support doit être étudiée indépendamment des effets structuraux pouvant affecter le matériau catalytique. Les expériences ont par voie de conséquence été effectuées en séparant les effets dus aux supports des effets affectant directement les centres catalytiques par effet d'alliage ou suite à une modification de surface. On peut donc ainsi obtenir une image claire concernant la compréhension des relations structure-activité, structure-tolérance et structure-stabilité.

Les études expérimentales ont été menées en vue de répondre aux questions ouvertes suivantes:

- (1) Comment les supports influencent-ils l'activité ainsi que la stabilité des électrocatalyseurs?
- (2) Comment l'effet d'alliage affecte-t-il l'activité et la tolérance des électrocatalyseurs vis-à-vis de petites molécules organiques?
- (3) Comment la modification de surface du platine peut-elle modifier l'activité et la tolérance d'une surface de platine vis-à-vis de petites molécules organiques?

De plus, au cours de ce travail de thèse les électrocatalyseurs nanométriques synthétisés ont été utilisés à la cathode d'une pile à combustible microfluidique présentant deux configurations différentes:

- (1) Pile à combustible à écoulement laminaire (LFFC);
- (2) Pile à combustible à réactifs mélangés (MRFC).

Deux combustibles ont été étudiés, à savoir: le méthanol et l'acide formique. Les effets géométriques (nombre de canaux, surface exposé des canaux, etc.) affectant la performance de ces systèmes ont également été étudiés. Les effets d'orientation du système ainsi que les effets des perturbations induites par la formation de bulle de CO_2 sur la performance du système microfluidique ont été étudiés.

Références:

1. Yu X, Pickup PG (2008) Recent advances in direct formic acid fuel cells (DFAFC). *J Power Sources* 182 (1):124-132
2. Jeong K-J, Miesse CM, Choi J-H, Lee J, Han J, Yoon SP, Nam SW, Lim T-H, Lee TG (2007) Fuel crossover in direct formic acid fuel cells. *J Power Sources* 168 (1):119-125
3. Zhu Y, Kang Y, Zou Z, Zhou Q, Zheng J, Xia B, Yang H (2008) A facile preparation of carbon-supported Pd nanoparticles for electrocatalytic oxidation of formic acid. *Electrochem Commun* 10 (5):802-805
4. Rice C, Ha S, Masel RI, Waszczuk P, Wieckowski A, Barnard T (2002) Direct formic acid fuel cells. *J Power Sources* 111 (1):83-89
5. Korzeniewski C, Childers CL (1998) Formaldehyde Yields from Methanol Electrochemical Oxidation on Platinum. *J Phys Chem B* 102 (3):489-492
6. Iwasita T, Vielstich W (1986) On-line mass spectroscopy of volatile products during methanol oxidation at platinum in acid solutions. *J Electroanal Chem* 201 (2):403-408
7. Choban ER, Markoski LJ, Wieckowski A, Kenis PJA (2004) Microfluidic fuel cell based on laminar flow. *J Power Sources* 128 (1):54-60
8. Ma J, Gago AS, Alonso-Vante N (2013) Performance Study of Platinum Nanoparticles Supported onto MWCNT in a Formic Acid Microfluidic Fuel Cell System. *J Electrochem Soc* 160 (8):F859-F866
9. Jayashree RS, Gancs L, Choban ER, Primak A, Natarajan D, Markoski LJ, Kenis PJA (2005) Air-Breathing Laminar Flow-Based Microfluidic Fuel Cell. *J Am Chem Soc* 127 (48):16758-16759
10. Kjeang E, Michel R, Harrington DA, Djilali N, Sinton D (2008) A Microfluidic Fuel Cell with Flow-Through Porous Electrodes. *J Am Chem Soc* 130 (12):4000-4006
11. Sharp KV, Adrian RJ, Santiago JG, Molho JJ (2002) Liquid flows in microchannels. In: Gad-el-Hak M (ed) *CRC Handbook of MEMS*. CRC Press, New York
12. Mousavi Shaegh SA, Nguyen N-T, Chan SH (2011) A review on membraneless laminar flow-based fuel cells. *Int J Hydrogen Energy* 36 (9):5675-5694
13. Marković NM, Schmidt TJ, Stamenković V, Ross PN (2001) Oxygen Reduction Reaction on Pt and Pt Bimetallic Surfaces: A Selective Review. *Fuel Cells* 1 (2):105-116
14. Alonso-Vante N (2010) Platinum and Non-Platinum Nanomaterials for the Molecular Oxygen Reduction Reaction. *ChemPhysChem* 11 (13):2732-2744
15. Yeager E (1984) Electrocatalysts for O₂ reduction. *Electrochim Acta* 29 (11):1527-1537

16. Chen A, Holt-Hindle P (2010) Platinum-Based Nanostructured Materials: Synthesis, Properties, and Applications. *Chem Rev* 110 (6):3767-3804
17. Rabis A, Rodriguez P, Schmidt TJ (2012) Electrocatalysis for Polymer Electrolyte Fuel Cells: Recent Achievements and Future Challenges. *ACS Catal* 2 (5):864-890
18. Yu W, Porosoff MD, Chen JG (2012) Review of Pt-Based Bimetallic Catalysis: From Model Surfaces to Supported Catalysts. *Chem Rev* 112 (11):5780-5817
19. Wang C, Markovic NM, Stamenkovic VR (2012) Advanced Platinum Alloy Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction. *ACS Catal* 2 (5):891-898
20. Gochi-Ponce Y, Alonso-Núñez G, Alonso-Vante N (2006) Synthesis and electrochemical characterization of a novel platinum chalcogenide electrocatalyst with an enhanced tolerance to methanol in the oxygen reduction reaction. *Electrochem Commun* 8 (9):1487-1491
21. Ma J, Gago AS, Vogel W, Alonso-Vante N (2013) Tailoring and Tuning the Tolerance of a Pt Chalcogenide Cathode Electrocatalyst to Methanol. *ChemCatChem* 5 (3):701-705
22. Yeager E Electrocatalysis on Non-metallic Surfaces. In: NBS spec. publ., Washington D.C., 1976. pp 203–219
23. Toda T, Igarashi H, Uchida H, Watanabe M (1999) Enhancement of the Electroreduction of Oxygen on Pt Alloys with Fe, Ni, and Co. *J Electrochem Soc* 146 (10):3750-3756
24. Sharma S, Pollet BG (2012) Support materials for PEMFC and DMFC electrocatalysts—A review. *J Power Sources* 208 (0):96-119
25. Willsau J, Heitbaum J (1984) The influence of Pt-activation on the corrosion of carbon in gas diffusion electrodes - A DEMS study. *J Electroanal Chem* 161 (1):93-101
26. Manzo-Robledo A, Boucher AC, Pastor E, Alonso-Vante N (2002) Electro-oxidation of Carbon Monoxide and Methanol on Carbon-Supported Pt–Sn Nanoparticles: a DEMS Study. *Fuel Cells* 2 (2):109-116
27. Kinoshita K (1988) Carbon: electrochemical and physicochemical properties. Wiley, New York
28. Yang DQ, Zhang GX, Sacher E, José-Yacamán M, Elizondo N (2006) Evidence of the Interaction of Evaporated Pt Nanoparticles with Various Treated Surfaces of Highly Oriented Pyrolytic Graphite. *J Phys Chem B* 110 (16):8348-8356
29. Ma J, Habrioux A, Guignard N, Alonso-Vante N (2012) Functionalizing Effect of Increasingly Graphitic Carbon Supports on Carbon-Supported and TiO₂–Carbon Composite-Supported Pt Nanoparticles. *J Phys Chem C* 116 (41):21788-21794

30. Lee K, Zhang J, Wang H, Wilkinson DP (2006) Progress in the synthesis of carbon nanotube- and nanofiber-supported Pt electrocatalysts for PEM fuel cell catalysis. *J Appl Electrochem* 36 (5):507-522
31. Li Y, Li Y, Zhu E, McLouth T, Chiu C-Y, Huang X, Huang Y (2012) Stabilization of High-Performance Oxygen Reduction Reaction Pt Electrocatalyst Supported on Reduced Graphene Oxide/Carbon Black Composite. *J Am Chem Soc* 134 (30):12326-12329
32. Siburian R, Kondo T, Nakamura J (2013) Size Control to a Sub-Nanometer Scale in Platinum Catalysts on Graphene. *J Phys Chem C* 117 (7):3635-3645
33. Timperman L, Feng YJ, Vogel W, Alonso-Vante N (2010) Substrate effect on oxygen reduction electrocatalysis. *Electrochim Acta* 55 (26):7558-7563
34. Timperman L, Gago AS, Alonso-Vante N (2011) Oxygen reduction reaction increased tolerance and fuel cell performance of Pt and Ru on oxide-carbon composites. *J Power Sources* 196 (9):4290-4297
35. Ruiz C, González Huerta RG, Valenzuela MA, Alonso-Vante N (2011) Preparation and Characterization of Pt/C and Pt/TiO₂ Electrocatalysts by Liquid Phase Photodeposition. *Top Catal* 54 (8-9):512-518
36. Ruiz Camacho B, Morais C, Valenzuela MA, Alonso-Vante N (2013) Enhancing oxygen reduction reaction activity and stability of platinum via oxide-carbon composites. *Catal Today* 202 (0):36-43
37. Ma J, Habrioux A, Alonso-Vante N (2013) Enhanced HER and ORR behavior on photodeposited Pt nanoparticles onto oxide-carbon composite. *J Solid State Electrochem* 17 (7): 1913-1921
38. Kondo T, Iwasaki Y, Honma Y, Takagi Y, Okada S, Nakamura J (2009) Formation of nonbonding π electronic states of graphite due to Pt-C hybridization. *Phys Rev B* 80 (23):233408
39. Antolini E (2009) Carbon supports for low-temperature fuel cell catalysts. *Appl Catal B* 88 (1-2):1-24
40. Antolini E (2012) Graphene as a new carbon support for low-temperature fuel cell catalysts. *Appl Catal B* 123-124 (0):52-68
41. Hasche F, Oezaslan M, Strasser P (2010) Activity, stability and degradation of multi walled carbon nanotube (MWCNT) supported Pt fuel cell electrocatalysts. *Phys Chem Chem Phys* 12 (46):15251-15258
42. Coloma F, Sepulveda-Escribano A, Fierro JLG, Rodriguez-Reinoso F (1994) Preparation of Platinum Supported on Pregraphitized Carbon Blacks. *Langmuir* 10 (3):750-755

43. Ma J, Habrioux A, Pisarek M, Lewera A, Alonso-Vante N (2013) Induced electronic modification of Pt nanoparticles deposited onto graphitic domains of carbon materials by UV irradiation. *Electrochem Commun* 29 (0):12-16
44. Cui H-F, Ye J-S, Zhang W-D, Wang J, Sheu F-S (2005) Electrocatalytic reduction of oxygen by a platinum nanoparticle/carbon nanotube composite electrode. *J Electroanal Chem* 577 (2):295-302
45. Kongkanand A, Kuwabata S, Girishkumar G, Kamat P (2006) Single-Wall Carbon Nanotubes Supported Platinum Nanoparticles with Improved Electrocatalytic Activity for Oxygen Reduction Reaction. *Langmuir* 22 (5):2392-2396
46. Elezovic NR, Babic BM, Radmilovic VR, Vracar LM, Krstajic NV (2009) Synthesis and characterization of $\text{MoO}_x\text{-Pt/C}$ and $\text{TiO}_x\text{-Pt/C}$ nano-catalysts for oxygen reduction. *Electrochim Acta* 54 (9):2404-2409
47. Seger B, Kongkanand A, Vinodgopal K, Kamat PV (2008) Platinum dispersed on silica nanoparticle as electrocatalyst for PEM fuel cell. *J Electroanal Chem* 621 (2):198-204
48. Saha MS, Banis MN, Zhang Y, Li R, Sun X, Cai M, Wagner FT (2009) Tungsten oxide nanowires grown on carbon paper as Pt electrocatalyst support for high performance proton exchange membrane fuel cells. *J Power Sources* 192 (2):330-335
49. Sasaki K, Zhang L, Adzic RR (2008) Niobium oxide-supported platinum ultra-low amount electrocatalysts for oxygen reduction. *Phys Chem Chem Phys* 10 (1):159-167
50. Shim J, Lee C-R, Lee H-K, Lee J-S, Cairns EJ (2001) Electrochemical characteristics of $\text{Pt-WO}_3\text{/C}$ and $\text{Pt-TiO}_2\text{/C}$ electrocatalysts in a polymer electrolyte fuel cell. *J Power Sources* 102 (1-2):172-177
51. Xiong L, Manthiram A (2004) Synthesis and characterization of methanol tolerant $\text{Pt/TiO}_x\text{/C}$ nanocomposites for oxygen reduction in direct methanol fuel Cells. *Electrochim Acta* 49 (24):4163-4170
52. Bennett RA, Mulley JS, Basham M, Nolan M, Elliott SD, Mulheran PA (2009) Non-stoichiometric oxide and metal interfaces and reactions. *Appl Phys A* 96 (3):543-548
53. Timperman L, Alonso-Vante N (2011) Oxide Substrate Effect Toward Electrocatalytic Enhancement of Platinum and Ruthenium–Selenium Catalysts. *Electrocatalysis* 2 (3):181-191
54. von Kraemer S, Wikander K, Lindbergh G, Lundblad A, Palmqvist AEC (2008) Evaluation of TiO_2 as catalyst support in $\text{Pt-TiO}_2\text{/C}$ composite cathodes for the proton exchange membrane fuel cell. *J Power Sources* 180 (1):185-190

55. Lewera A, Timperman L, Roguska A, Alonso-Vante N (2011) Metal–Support Interactions between Nanosized Pt and Metal Oxides (WO_3 and TiO_2) Studied Using X-ray Photoelectron Spectroscopy. *J Phys Chem C* 115 (41):20153-20159
56. Timperman L, Lewera A, Vogel W, Alonso-Vante N (2010) Nanostructured platinum becomes alloyed at oxide-composite substrate. *Electrochem Commun* 12 (12):1772-1775
57. Rajalakshmi N, Lakshmi N, Dhathathreyan KS (2008) Nano titanium oxide catalyst support for proton exchange membrane fuel cells. *Int J Hydrogen Energy* 33 (24):7521-7526
58. Kim D-S, Zeid EFA, Kim Y-T (2010) Additive treatment effect of TiO_2 as supports for Pt-based electrocatalysts on oxygen reduction reaction activity. *Electrochim Acta* 55 (11):3628-3633
59. Vogel W, Timperman L, Alonso-Vante N (2010) Probing metal substrate interaction of Pt nanoparticles: Structural XRD analysis and oxygen reduction reaction. *Appl Catal A* 377 (1–2):167-173
60. Zignani SC, Antolini E, Gonzalez ER (2008) Evaluation of the stability and durability of Pt and Pt–Co/C catalysts for polymer electrolyte membrane fuel cells. *J Power Sources* 182 (1):83-90
61. Zignani SC, Antolini E, Gonzalez ER (2009) Stability of Pt–Ni/C (1:1) and Pt/C electrocatalysts as cathode materials for polymer electrolyte fuel cells: Effect of ageing tests. *J Power Sources* 191 (2):344-350
62. Li W, Zhou W, Li H, Zhou Z, Zhou B, Sun G, Xin Q (2004) Nano-structured Pt–Fe/C as cathode catalyst in direct methanol fuel cell. *Electrochim Acta* 49 (7):1045-1055
63. Li H, Sun G, Li N, Sun S, Su D, Xin Q (2007) Design and Preparation of Highly Active Pt–Pd/C Catalyst for the Oxygen Reduction Reaction. *J Phys Chem C* 111 (15):5605-5617
64. Hwang BJ, Kumar SMS, Chen C-H, Monalisa, Cheng M-Y, Liu D-G, Lee J-F (2007) An Investigation of Structure–Catalytic Activity Relationship for Pt–Co/C Bimetallic Nanoparticles toward the Oxygen Reduction Reaction. *J Phys Chem C* 111 (42):15267-15276
65. Salgado JRC, Antolini E, Gonzalez ER (2004) Structure and Activity of Carbon-Supported Pt–Co Electrocatalysts for Oxygen Reduction. *J Phys Chem B* 108 (46):17767-17774
66. Maroun F, Ozanam F, Magnussen OM, Behm RJ (2001) The Role of Atomic Ensembles in the Reactivity of Bimetallic Electrocatalysts. *Science* 293 (5536):1811-1814
67. Burch R (1982) Importance of electronic ligand effects in metal alloy catalysts. *Acc Chem Res* 15 (1):24-31

68. Stamenkovic VR, Fowler B, Mun BS, Wang GF, Ross PN, Lucas CA, Markovic NM (2007) Improved oxygen reduction activity on Pt₃Ni(111) via increased surface site availability. *Science* 315 (5811):493-497
69. Studt F, Abild-Pedersen F, Bligaard T, Sorensen RZ, Christensen CH, Norskov JK (2008) Identification of non-precious metal alloy catalysts for selective hydrogenation of acetylene. *Science* 320 (5881):1320-1322
70. Kesavan L, Tiruvalam R, Ab Rahim MH, bin Saiman MI, Enache DI, Jenkins RL, Dimitratos N, Lopez-Sanchez JA, Taylor SH, Knight DW, Kiely CJ, Hutchings GJ (2011) Solvent-Free Oxidation of Primary Carbon-Hydrogen Bonds in Toluene Using Au-Pd Alloy Nanoparticles. *Science* 331 (6014):195-199
71. Greeley J, Stephens IEL, Bondarenko AS, Johansson TP, Hansen HA, Jaramillo TF, Rossmeisl J, Chorkendorff I, Nørskov JK (2009) Alloys of platinum and early transition metals as oxygen reduction electrocatalysts. *Nat Chem* 1 (7):552-556
72. Wang C, van der Vliet D, More KL, Zaluzec NJ, Peng S, Sun S, Daimon H, Wang G, Greeley J, Pearson J, Paulikas AP, Karapetrov G, Strmcnik D, Markovic NM, Stamenkovic VR (2010) Multimetallic Au/FePt₃ Nanoparticles as Highly Durable Electrocatalyst. *Nano Lett* 11 (3):919-926
73. Wang C, Chi M, Li D, van der Vliet D, Wang G, Lin Q, F. Mitchell J, More KL, Markovic NM, Stamenkovic VR (2011) Synthesis of Homogeneous Pt-Bimetallic Nanoparticles as Highly Efficient Electrocatalysts. *ACS Catal* 1 (10):1355-1359
74. Hwang SJ, Kim S-K, Lee J-G, Lee S-C, Jang JH, Kim P, Lim T-H, Sung Y-E, Yoo SJ (2012) Role of Electronic Perturbation in Stability and Activity of Pt-Based Alloy Nanocatalysts for Oxygen Reduction. *J Am Chem Soc* 134 (48):19508-19511
75. Ding E, More KL, He T (2008) Preparation and characterization of carbon-supported PtTi alloy electrocatalysts. *J Power Sources* 175 (2):794-799
76. Wang R-F, Liao S-J, Liu H-Y, Meng H (2007) Synthesis and characterization of Pt–Se/C electrocatalyst for oxygen reduction and its tolerance to methanol. *J Power Sources* 171 (2):471-476
77. Feng YJ, He T, Alonso-Vante N (2010) Carbon-Supported CoSe₂ Nanoparticles for Oxygen Reduction Reaction in Acid Medium. *Fuel Cells* 10 (1):77-83
78. Gago AS, Arriaga LG, Gochi-Ponce Y, Feng YJ, Alonso-Vante N (2010) Oxygen reduction reaction selectivity of Ru_xSe_y in formic acid solutions. *J Electroanal Chem* 648 (1):78-84

79. Gago AS, Morales-Acosta D, Arriaga LG, Alonso-Vante N (2011) Carbon supported ruthenium chalcogenide as cathode catalyst in a microfluidic formic acid fuel cell. *J Power Sources* 196 (3):1324-1328
80. Feng Y, He T, Alonso-Vante N (2009) Oxygen reduction reaction on carbon-supported CoSe₂ nanoparticles in an acidic medium. *Electrochim Acta* 54 (22):5252-5256
81. Debe MK (2012) Electrocatalyst approaches and challenges for automotive fuel cells. *Nature* 486 (7401):43-51

Chapitre II

Détails concernant les procédures expérimentales utilisées

2.1. La synthèse des matériaux supports et des électrocatalyseurs nanométriques

2.1.1. La synthèse des matériaux supports

2.1.1.1. La synthèse des supports composites $\text{TiO}_2/\text{carbone}$

Le matériau carboné (200 mg, Vulcan XC-72 ou MWCNT) est mis en suspension dans 20 mL d'isopropanol, et le tout est placé au bain à ultra-sons pendant 1 heure. 3 mL d'isopropanol ainsi que la quantité de Ti-isopropoxyde désirée (39 μL , 82 μL et 185 μL) sont ensuite ajoutés à la suspension. Cette dernière est ensuite placée dans un bain de glace. Le tout est maintenu sous agitation pendant 1 heure. Enfin, 1 mL d'eau, refroidie à une température proche de 0 °C, est ajouté à la suspension, qui est alors maintenue 24 heures sous agitation magnétique. La poudre est récupérée après filtration et lavage à l'eau. Cette étape est suivie d'un séchage à l'étude [1], comme schématisé dans la **Figure 8**.

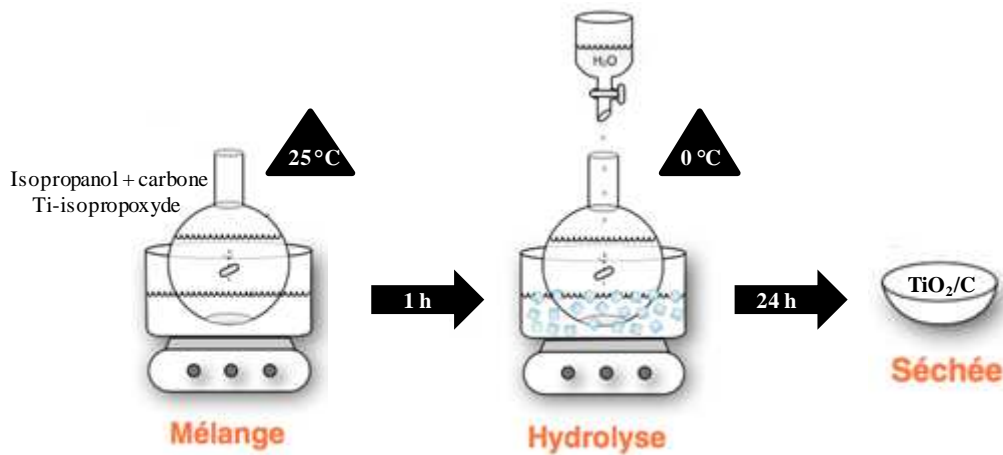


Figure 8. Schéma de la méthode de la synthèse sol-gel.

2.1.1.2. La synthèse des nanotubes de carbone multi-paroi (MWCNT)

Cette synthèse a été réalisée à l'Instituto Tecnológico de Cancun au Mexique, en collaboration avec le Dr. Ysmael Verde-Gómez. Comme le montre la **Figure 9**, les nanotubes

de carbone multi-paroi (MWCNT-m) utilisés par la suite comme support des nanoparticules de platine ont été synthétisés par la méthode de dépôt chimique en phase vapeur (CVD). Dans une première étape, du ferrocène a été dissous dans du toluène. La solution a par la suite été introduite dans le premier réacteur maintenu à basse température. Ensuite, le mélange a été introduit dans un tube Vycor placé dans un four tubulaire à 900°C (sous atmosphère d'argon) où la réaction CVD a lieu. Après obtention, les MWCNT ont été purifiés et activés par reflux en présence de HNO_3 . La dernière étape consiste à laver plusieurs fois les MWCNT avec de l'eau distillée.

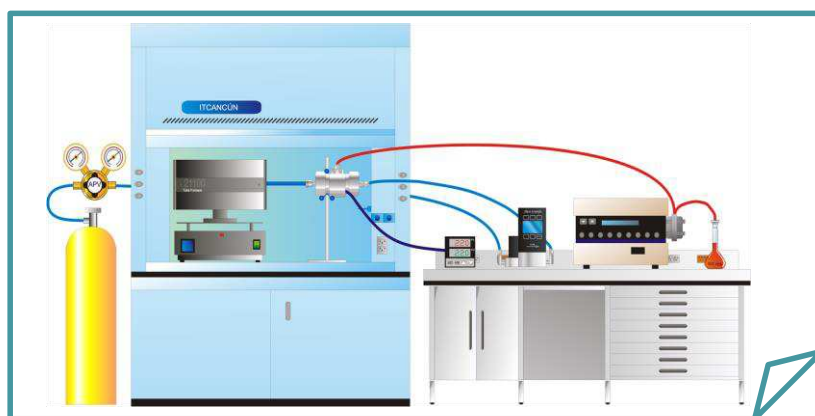


Figure 9. Schéma de la méthode de synthèse par procédé CVD.

2.1.2. La synthèse des électrocatalyseurs

2.1.2.1. Le processus de photo-déposition

Pour le processus de photo-déposition, la poudre de TiO_2 /carbone ou carbone (carbone = Vulcan XC-72 et MWCNT) est mise en suspension dans l'eau (25 mL) et le tout est maintenu sous flux d'argon pendant 30 minutes. Ensuite, le sel de platine, $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (34,9 mg), est mis en solution dans 6 mL d'isopropanol et 3 mL d'eau sont ajoutés. Le tout est placé sous illumination UV (lampe Xe, 159 W), avec une agitation constante pendant 3 heures. Cette méthode de synthèse va permettre de réduire les ions $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ en Pt^0 via $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ par photo-réduction [1-3], sélectivement à la surface de l'oxyde [4,5], comme schématisé dans la **Figure 10**. En effet, sous irradiation UV, quand les photons incidents ont une énergie supérieure au

gap du TiO_2 ($h\nu > 3,2 \text{ eV}$ pour anatase), un électron de la bande de valence passe vers la bande de conduction laissant ainsi un trou (h^+) au sein de la bande de valence. Le trou va permettre l'oxydation de l'isopropanol tandis que l'électron va permettre la réduction du précurseur de platine [6-8]. En parallèle, l'irradiation UV accélère le procédé de réduction du sel métallique par l'isopropanol par modification de l'état électronique de la molécule [1,9]. Cette méthode a permis l'obtention des catalyseurs: $\text{Pt}/x \text{ wt\% TiO}_2/\text{C}$ (avec $x = 5, 10$ u 20 , etc.) ou Pt/C .

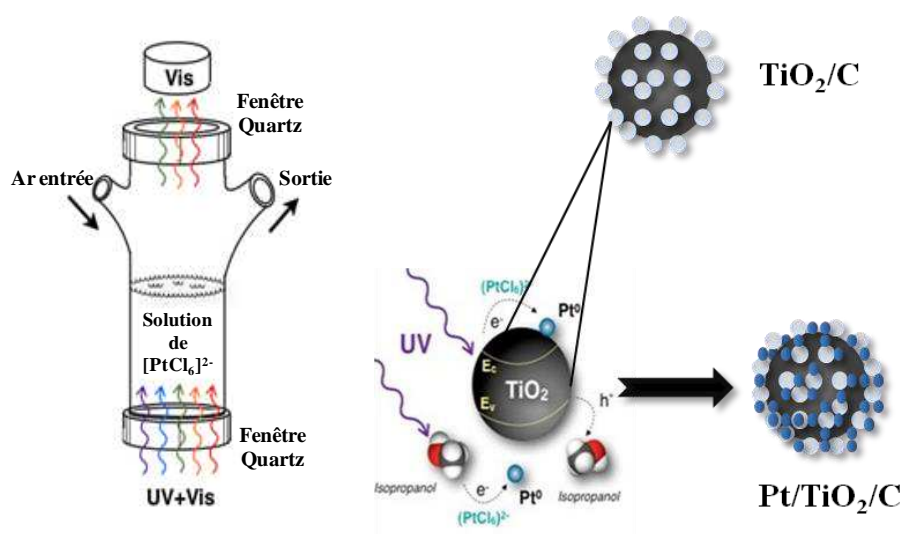


Figure 10. Schéma du montage et du procédé de la synthèse photo-déposition.

2.1.2.2. La voie carbonyle

Le but de la première étape de la synthèse est de former le dianion $[\text{Pt}_3(\text{CO})_6]_5^{2-}$. Pour cela il faut faire réagir un sel de platine, ici $\text{Na}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, avec du monoxyde de carbone en milieu basique ($\text{Na-acétate}/\text{Pt}^{\text{IV}} = 6$) [10]. Le schéma du procédé et du montage utilisé pour réaliser la synthèse est présenté sur la **Figure 11**.

Pour réaliser la synthèse de 50 mg de platine, il est nécessaire d'introduire dans le ballon: 144 mg de $\text{Na}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et 127 mg d'acétate de sodium (Na-acétate). Ces sels sont mis en solution dans 25 mL de méthanol sous agitation et sous flux d'azote. La réaction doit s'effectuer en absence d'oxygène car celui-ci est néfaste pour la réaction.

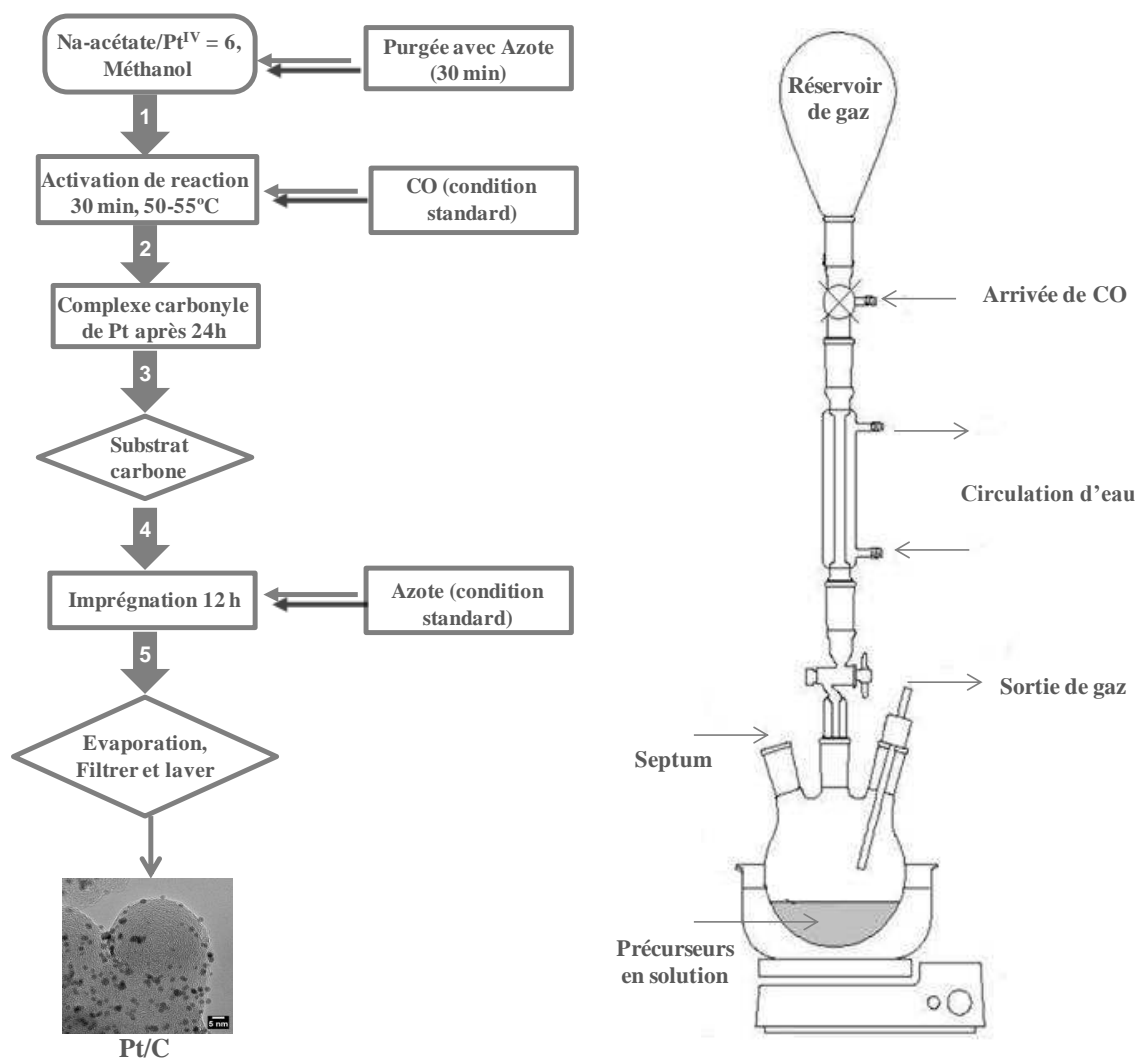


Figure 11. Schéma du procédé et du montage utilisé pour réaliser la synthèse carbonyle.

Après 30 minutes, le mélange réactionnel est placé sous atmosphère de monoxyde de carbone, à la température de 50-55 °C. La réaction de formation de complexes se déroule pendant 24 heures sous agitation. La stabilisation de la température à 50-55 °C est un paramètre clef dans le succès de la réaction. On obtient alors une solution verte et noire, sans particule en suspension, ce qui correspond à la formation quantitative de complexes carbonyles de platine [10,11]. En fin de réaction, le monoxyde de carbone est chassé du montage à l'aide d'un flux d'azote maintenu pendant 30 minutes.

Ensuite, les complexes carbonyles sont déposés sur le support carboné (Vulcan XC-72, MWCNT). La poudre est alors ajoutée à la suspension puis celle-ci est maintenue sous

agitation pendant 12 heures sous atmosphère d'azote. A la suite de la phase d'imprégnation du substrat, le solvant est évaporé par chauffage à 80 °C sous un flux d'azote. Le contrôle de la phase de dépôt est très important puisque de cette étape, entre autres, dépend la bonne répartition et la taille des particules sur le support, car il faut limiter les effets d'agglomération des nanoparticules. Notons que le Vulcan XC-72 utilisé ici est une poudre commerciale. Avant d'être utilisée, la poudre carbonée a subi un traitement thermique afin d'éliminer les impuretés présentes. Pour cela, la poudre est placée dans un four sous atmosphère d'azote, et chauffée à 400 °C pendant 4 heures.

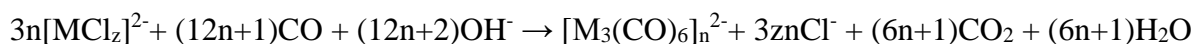
Pour finir, la poudre catalytique est lavée avec de l'eau ultra pure (qualité MILLIQ) et récupérée grâce à un dispositif de filtration sous vide. Il s'agit d'éliminer ici les impuretés, comme NaCl, formées lors de la réaction. Enfin, la poudre est séchée dans une étuve à 60 °C pendant 12 heures. Grâce à cette méthode de synthèse, des catalyseurs Pt/C ont pu être préparés en contrôlant le pourcentage de platine déposé sur carbone manière à ce que la Pt puisse varier de 1 % jusqu'à 50 % massique. Pour cela, la quantité de platine préparée reste identique, seule la masse de carbone ajoutée va être modifiée.

Lors de la synthèse des échantillons Pt/HOPG (Highly ordered pyrolytic graphite) les complexes carbonyles sont directement déposés sur la surface du matériau carboné.

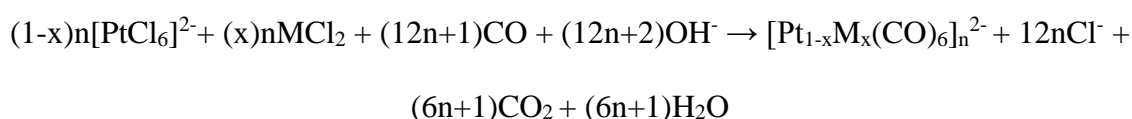
2.1.2.3. La voie carbonyle modifiée (solvant-organique)

Un des objectifs de ce travail était de synthétiser des catalyseurs bimétalliques. La procédure de la méthode carbonyle a donc été modifiée afin de pouvoir obtenir des catalyseurs Pt_xM_y (M = métaux de transition) de composition contrôlée: le second métal M pouvant être le titane, le nickel ou un autre métal de transition. De même, il est aussi possible de faire varier la teneur (x et y) de chacun des composants. En effet, de nombreuses études ont montré que la même méthode décrite précédemment permet d'obtenir différents complexes carbonyles avec

d'autres métaux que le platine, tels que le nickel [12,13]. D'après ces informations et connaissant l'équation de formation des complexes carbonyles de platine, nous pouvons déduire l'équation de formation des complexes carbonyles métalliques:



La méthode de synthèse a donc été modifiée afin d'obtenir des catalyseurs bimétalliques $\text{Pt}_{1-x}\text{M}_x$ [12-15]. L'équation chimique correspondant à la formation de clusters $\text{Pt}_{1-x}\text{M}_x$ devient donc, dans ce cas:



Dans le cas, par exemple, de la synthèse d'un catalyseur bimétallique Pt-Ti de rapport molaire (3:1), le protocole est le suivant: 144 mg de sel de platine ($\text{Na}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 10 mg de sel de titane (TiCl_2) et 126 mg d'acétate de sodium sont introduits dans le bicol. Puisque TiCl_2 est non soluble dans le méthanol, les sels sont mis en solution dans 30 mL de Tétrahydrofurane (THF) et le protocole se déroule de la même manière que décrit précédemment. En fin de réaction, la solution est de couleur noire, sans particule en suspension.

Dans le cas des catalyseurs PtTi/C, une fois récupérée, la poudre catalytique est traitée thermiquement à des températures comprises entre 300 et 875 °C durant 2 heures sous azote.

2.1.2.4. La sélénisation du platine en solvant aqueux

(Brevet d'invention: FR 1255944, déposée le 22 juin 2012)

Un autre objectif de ce travail étant de développer des catalyseurs sélectifs à l'environnement organique, les catalyseurs à base de platine ont été modifiées par le procédé de sélénisation pour les rendre tolérant aux molécules organiques. Pour ce faire, la poudre Pt/C (62,5 mg) est mise en suspension dans un mélange eau (25 mL) / isopropanol (5 mL). Le tout est par la suite placé sous agitation, pendant 30 minutes. Ensuite la quantité nécessaire d'oxyde de sélénium (SeO_2) est ajoutée. Cette quantité est calculée suivant la charge de Pt dans le matériau et aussi

dans l'optique d'obtenir le composé suivant: Pt_xSe_y ($x=2$ et $y=1$). L'agitation est maintenue pendant 12 heures. Le solvant (eau + isopropanol) est ensuite évaporé par chauffage, puis la poudre est lavée et séchée sous vide. Pour finir le processus, le Se va être réduit. Pour cela, l'échantillon est placé au four à 200 °C pendant 1 heure sous une atmosphère inerte d'azote. Le protocole de la synthèse est schématisé sur la **Figure 12**.

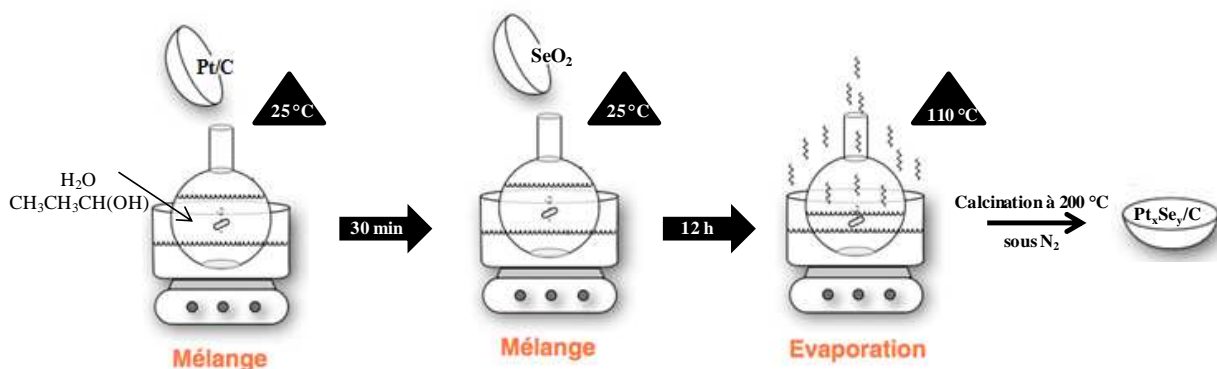


Figure 12. Schéma de la méthode de la sélénisation dans un solvant aqueux.

2.2. Les techniques de caractérisations des nanomatériaux

2.2.1. Les techniques physico-chimiques

2.2.1.1. La Microscopie Electronique en Transmission (MET)

Afin d'observer la taille et la morphologie des particules métalliques synthétisés, et aussi de déterminer leur dispersion sur le support carboné, la technique de microscopie électronique est utilisée. La technique consiste à extraire les électrons d'un filament de LaB_6 en le chauffant et en appliquant une tension accélératrice de 120 kV. Les électrons passent dans un système condenseur-diaphragme, produisant des faisceaux parallèles qui viennent alors traverser l'échantillon. Leur transmission par le matériau d'épaisseur variable donne naissance à une image plus ou moins contrastée agrandie par des lentilles objectives électromagnétiques. La technique utilisée est celle du champ clair. Pour les analyses de microscopie l'appareil utilisé est un CM 120 Philips équipé d'un filament LaB_6 . Il est couplé à une sonde de

spectroscopie X à dispersion d'énergie (EDX). Cette technique se base sur la détection des photons X émis à la suite de l'interaction des électrons avec les atomes de l'échantillon. Le spectre d'émission caractéristique du matériau étudié dépend de la nature des éléments présents et des niveaux électroniques mis en jeu. Cette technique permet d'obtenir des informations sur la présence de différents métaux et d'accéder à la composition atomique de l'échantillon. Celle-ci est déterminée à partir d'échantillons de référence. La taille variable de la sonde électronique permet de restreindre l'analyse sur quelques nanoparticules de l'échantillon.

Les échantillons ont été préparés en plaçant une goutte de solution concernant la poudre catalytique. Celui-ci a été préalablement dispersé dans l'éthanol à l'aide d'un bain à ultrasons, sur une grille de cuivre de 3 mm de diamètre recouverte d'un film de carbone (quelques nanomètres). Une fois que l'échantillon est sec, l'analyse peut être lancée. Les clichés obtenus par MET sont traités à l'aide du logiciel ImageJ® (logiciel libre), ce qui permet un comptage des particules ainsi que la détermination de leur taille moyenne.

Des mesures par Microscope Electronique à Balayage par Transmission (MEBT) ont été également réalisées pour analyser la morphologie et la distribution des éléments (Pt et Ti) dans les échantillons PtTi/C. Ces analyses ont été réalisées au Fuel Cell Nanomaterials Center au Japon sous la supervision de Prof. J. Inukai et Prof. K. Kakinuma. Ces analyses ont été réalisées en utilisant un microscope Hitachi, HD-2700 MEBT couplé à une sonde EDX Bruker Quantax XFlash 5010. La sonde utilisée comporte une source d'électrons à émission de champ, fonctionnant avec un courant de 10 A à la tension d'accélération de 200 kV. Les échantillons ont été préparés par séchage d'une goutte de suspension comportant l'échantillon sur une grille MET carbonée (Quantifoil® R 1,2/1,3).

2.2.1.2. Diffraction des Rayons X (DRX)

La méthode de diffraction des rayons X permet d'obtenir différentes informations sur les poudres catalytiques étudiées. Cette technique de caractérisation consiste à envoyer sur l'échantillon un faisceau de rayons X de longueur d'onde λ interagissant avec les atomes d'un réseau périodique. Chaque valeur de d_{hkl} correspond à un angle de diffraction $2\theta_{hkl}$. Les spectres DRX sur poudre ont été obtenus à température ambiante à l'aide d'un Diffractomètre Bruker D5005. L'enregistrement des spectres se fait à l'aide d'un goniomètre, monté en focalisation, de type Bragg-Brentano. L'utilisation de fentes et d'un monochromateur arrière permet d'éliminer le rayonnement K_{β} . Le diffractomètre utilise un tube à anode de cuivre (doublet $K_{\alpha 1}$ - $K_{\alpha 2}$ du cuivre, $\lambda = 0,15406$ nm).

Les enregistrements sont effectués pour des valeurs de 2θ allant de 10 à 90°. Les diffractogrammes de poudre sont enregistrés grâce à un programme auparavant établi donnant une courbe $I = f(2\theta)$ qui permet d'obtenir une liste de valeurs $2\theta_{hkl}$ liées aux valeurs de d_{hkl} selon la loi de Bragg:

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \quad (15)$$

Avec: n , l'ordre de diffraction ($n = 1$ pour le premier ordre);

λ , la longueur d'onde du rayonnement X incident (0,15406 nm);

d_{hkl} , la distance interreticulaire;

θ , l'angle de Bragg.

De plus, le système informatique de ce diffractomètre contient les fiches éditées par le « Joint Committee on Powder Diffraction Standards » (JCPDS), ce qui permet d'identifier les phases cristallines présentes au sein des échantillons étudiés. Grâce à la loi de Debye-Scherrer, il est possible de déterminer le diamètre apparent, d_v , via la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction (hkl): β_{hkl} . La relation de Debye-Scherrer se définit comme:

$$\beta = \frac{k\lambda}{d_v \cos\theta} \quad (16)$$

Avec, d_v , la taille des domaines de cohérence normée au volume (nm);

k , le facteur de forme, égal à 0,89;

β , la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction (en radians);

λ , la longueur d'onde du rayonnement X incident (0,15406 nm);

θ , l'angle de Bragg (en radians).

Il est donc possible d'accéder à la taille apparente:

$$d_v = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (17)$$

Selon la loi de Vegard [16], grâce à la position de l'angle correspondant au pic du diffractogramme, il est possible de déterminer le paramètre de maille qui sera une fonction linéaire de la composition. La relation entre le paramètre de maille, a , et la position du pic de diffraction pour un matériau cristallisant dans un réseau cubique est:

$$a = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (18)$$

Avec, h , k et l , les indices de Miller du plan considéré.

Ainsi, en considérant la loi de Bragg (Equation 16), on obtient:

$$a = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (19)$$

Des mesures par diffraction des Rayons X en transmission, ont été réalisées en collaboration avec le Dr. W. Vogel à Taiwan, en utilisant un diffractomètre de marque HUBER utilisé en mode transmission dissymétrique. L'angle entre le rayonnement incident et la normale est de 45° . Il est utilisé pour l'étude des poudres. Le détecteur est un détecteur ponctuel à scintillation qui se déplace sur le cercle de focalisation. Cet instrument a été modifié avec une cellule conçue au laboratoire à Berlin [17,18] (**Figure 13**). Cette cellule a été réalisée pour l'étude des matériaux catalytiques supportés sur carbone. Un monochromateur en Germanium de type Johansson est utilisé dans le but d'obtenir un rayonnement monochromatique Cu- $K_{\alpha 1}$

($\lambda = 0,15406 \text{ nm}$), pour résoudre le doublet $K_{\alpha 1}$ - $K_{\alpha 2}$ du cuivre. Pour les mesures, la poudre est légèrement pressée et maintenue entre deux films plastiques, de type Mylar, de $3 \mu\text{m}$ d'épaisseur. L'intensité diffractée est immédiatement mesurée dans les conditions ambiantes. L'échantillon peut également être chauffé sous atmosphère contrôlée.

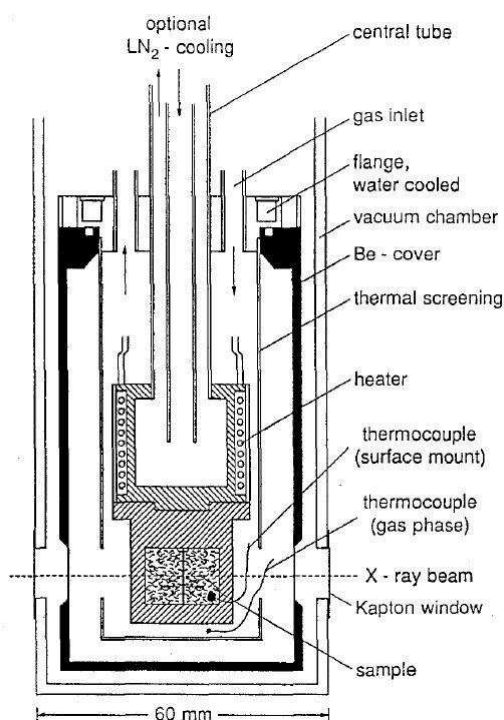


Figure 13. Schéma de la cellule pour les mesures de DRX en transmission [17].

Dans le but de faire une correction du bruit de fond, le diffractogramme du support carboné est également enregistré. Une fois cette correction faite, les diffractogrammes sont soumis à la correction angulaire habituelle pour les facteurs d'absorption, de polarisation et géométriques, et l'intensité diffractée est reportée en fonction de la grandeur de l'espace réciproque, b définie comme suit:

$$b = \frac{2\sin\theta}{\lambda} \quad (20)$$

Avec, θ , l'angle de Bragg et λ la longueur d'onde.

Chaque pic de diffraction est simulé avec une fonction de type Pearson VII:

$$f(b) = \frac{K_1}{[1 + K_2(b - K_3)^2]^{K_4}} \quad (21)$$

Les facteurs K_1 , K_2 , K_3 et K_4 introduits ici, sont extraits par un algorithme de type Lewenberg-Marquardt. La largeur à mi-hauteur de chaque pic a été extraite de la modélisation et reportée en fonction de la grandeur $b=2\sin\theta/\lambda$ caractérisant le réseau réciproque. Les courbes obtenues portent le nom de graphiques de Williamson-Hall.

2.2.1.3. Spectrométrie de photoélectrons X (XPS)

L'analyse par XPS consiste à irradier l'échantillon avec des rayons X mono-énergétiques et d'analyser l'énergie des électrons détectés. L'interaction avec les atomes de la surface de l'échantillon entraîne l'émission d'un électron par effet photoélectrique. L'énergie cinétique de l'électron émis peut être déterminée par l'équation suivante:

$$KE = h\nu - BE - \Phi_s \quad (22)$$

Avec, KE, l'énergie cinétique (kinetic energy);

$h\nu$, l'énergie du photon;

BE, l'énergie de liaison;

Φ_s , la fonction de travail du spectromètre.

L'énergie de liaison peut être considérée comme la différence d'énergie entre l'état initial et l'état final une fois que le photoélectron a quitté l'atome. Par définition, le niveau de Fermi va correspondre à une énergie de liaison égale à zéro. Les niveaux p et f vont se diviser sous l'ionisation et conduire à des vacances $p_{1/2}$, $p_{3/2}$, $f_{5/2}$ et $f_{7/2}$. Le ratio spin-orbite sera alors 1:2 pour les niveaux p, et 3:4 pour les niveaux f. Etant donné que chaque élément a une configuration unique d'énergies de liaison, la méthode peut être utilisée pour identifier et déterminer la concentration des éléments. Une variation dans les énergies de liaison élémentaires résulte d'une différence dans le potentiel chimique ou la polarisabilité des

composées. Ces décalages peuvent être utilisés pour identifier l'état d'oxydation des éléments dans le composé analysé.

Différents appareils ont été utilisés pour réaliser les différentes caractérisations XPS des matériaux synthétisés:

- Un appareil Thermo Scientific microlab 350 situé en Pologne. Ces analyses ont été réalisées en collaboration avec le Dr. A. Lewera.
- Un appareil JOEL JPS-9010 situé au Japon. Ces analyses ont été réalisées en collaboration avec le Prof. J. Inukai et le Prof. T. Miyao. Cet appareil possède une résolution en énergie de 0,83 eV.

Dans un premier temps, les spectres de survol ont été obtenus en utilisant Al K α (hv = 1486,6 eV) ou Mg K α (hv = 1253,6 eV) comme sources de rayons X. Pour les mesures, les échantillons sont disposés sur un support en « Kantale ». Les spectres ont été normalisés à la même hauteur après une soustraction systématique du bruit de fond. Le bruit de fond a été modélisé en utilisant une fonction de type Shirley et les pics XPS ont été modélisés avec une fonction de profile de type pseudo-voigt. La mesure des énergies de liaison a été corrigée en se référant à l'énergie du C1s à 284,4 ou 284,2 eV. Les logiciels d'acquisition de données Thermo Scientific Advantage (v.3.44) ou Surfspec ont été utilisés pour collecter les données. La modélisation des spectres a été réalisée avec les logiciels CASA XPS ou Surfspec XPS.

2.2.1.4. Analyse Thermique Différentielle et Gravimétrie (ATD-ATG)

L'analyse thermogravimétrique permet de suivre une réaction de décomposition en suivant l'évolution de la masse de l'échantillon en fonction de la température. La technique d'analyse thermogravimétrique (ATG) donne la variation de la masse qui permet de déterminer la température minimale de dégradation des composés et le taux de charge métallique de ces

derniers. L'analyse thermique différentielle (ATD) permet de suivre les phénomènes exo et/ou endothermique qui ont lieu lorsque le solide est chauffé.

Les mesures ont été effectuées avec un appareil SDT-Q600 (TA INSTRUMENTS), sous atmosphère contrôlée d'air. Une faible quantité de l'échantillon (environ 5-10 mg) est placée dans un creuset de platine. Un second creuset vide servant de référence est placé à côté du premier. Les deux creusets sont disposés sur des microbalances, puis introduits dans le four, où deux thermocouples relèvent la température des creusets soumis à la même montée linéaire de température. L'expérience est réalisée sous atmosphère d'air avec un débit de $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, l'échantillon est chauffé jusqu'à 800°C avec une montée de température de $5^\circ\text{C}/\text{min}$.

2.2.1.5. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une spectroscopie vibrationnelle non destructive qui permet de caractériser les modes de vibration d'un matériau. Porté à un niveau énergétique virtuel par une puissante source lumineuse monochromatique de type laser, il réémet ensuite une radiation qui est collectée puis analysée par un détecteur adéquat. Cette radiation comporte deux types de signaux. Le premier très majoritaire correspond à la diffusion Rayleigh: la radiation incidente est diffusée élastiquement sans changement d'énergie donc de longueur d'onde. Toutefois, des photons dans un nombre très limité de cas peuvent interagir avec la matière. Celle-ci absorbe (ou cède) de l'énergie aux photons incidents produisant ainsi les radiations Stokes (ou anti-Stokes).

La structure hexagonale du graphite implique que certaines vibrations du réseau sont possibles. L'intérêt de la spectroscopie Raman dans notre cas va être de pouvoir quantifier, grâce aux bandes D et G respectivement centrées à environ 1350 et 1580 cm^{-1} , la quantité de défauts structuraux de l'échantillon. En effet, la bande G est caractéristique de la structure graphitique du matériau carboné, tandis que la bande D permet de visualiser les défauts de

cette même structure. Une explication plus détaillée concernant l'origine physique des différentes bandes observées dans la région 1300-1600 cm⁻¹ sera donnée dans la partie où les résultats obtenus seront exposés. La spectroscopie Raman permet donc de donner la quantité de défauts dans nos matériaux. La taille des domaines graphitiques dans le plan L_a [19] peut être déterminée en fonction de la longueur d'onde λ_{laser} du laser, et de l'intensité des bandes G et D, par la formule suivante :

$$L_a (\text{nm}) = 2,4 \times 10^{-10} \lambda_{\text{laser}}^4 \frac{I_G}{I_D} \quad (23)$$

Les analyses par spectroscopie Raman ont été réalisées à l'aide d'un microscope HORIBA JOBIN YVON Labram HR800UV équipé d'un détecteur CCD refroidi par effet Pelletier. La puissance délivrée par le laser est d'environ 0,04 mW. Le spectromètre est calibré à partir d'un échantillon de silicium, et la résolution est de 1 cm⁻¹. La taille de la surface sondée est d'environ 1 μm².

2.2.2. Electrochimie

2.2.2.1. Préparation de l'encre catalytique et de l'électrode de travail

Afin de procéder à l'étude des catalyseurs préparés, ces derniers sont déposés sur l'électrode de travail. Pour cela une encre catalytique est préparée suivant le protocole suivant (**Figure 14**):

Tout d'abord, 10 mg de poudre catalytique sont pesés, et mis en suspension dans 1250 μL d'eau ultra-pure (qualité MILLIQ) et 250 μL de Nafion[®] (cf. **Figure 14a**). Le tout est ensuite placé sous ultrasons pendant 15 minutes afin d'homogénéiser la suspension (cf. **Figures 14b and c**). Ensuite, 3 μL de cette encre sont prélevés et déposés sur un embout de carbone vitreux (cf. **Figure 14d**), préalablement poli avec une poudre d'alumine. La surface de celui-ci est de 0,071 cm². Une fois le dépôt réalisé, le solvant est évaporé sous atmosphère inerte (flux d'argon) pendant 30 minutes.

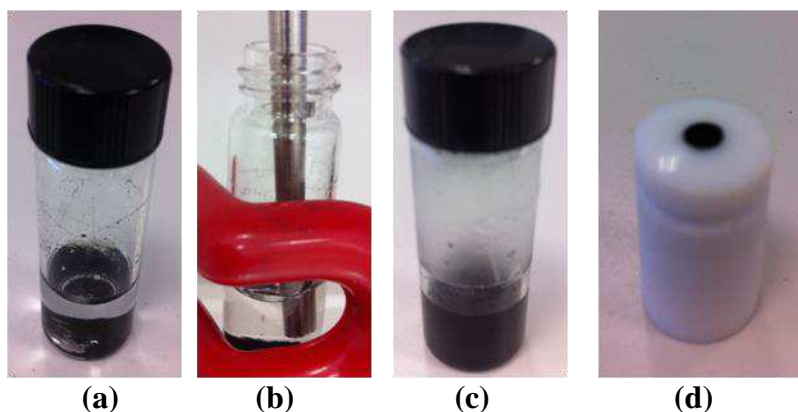


Figure 14. Schéma de la préparation de l'encre catalytique de l'électrode de travail: (a), (b), (c) et (d).

2.2.2.2. La cellule électrochimique

Le montage pour les mesures électrochimiques est représenté sur la **Figure 15**. La cellule électrochimique est une cellule à 3 électrodes. Les 3 électrodes sont respectivement:

- Une électrode de travail (électrode tournante notée ET) constituée d'une tige de carbone vitreux de 3 mm de diamètre (S_{ET} : 0,071 cm²) insérée dans un embout en Téflon, sur laquelle est déposée l'encre catalytique concernant le catalyseur;
- Une contre-électrode en carbone vitreux (CE) ($S_{CE} > S_{ET}$) permettant le passage du courant vers le circuit extérieur;
- Un pont de Luggin qui assure la conduction ionique entre électrode de travail et électrode de référence. Il permet la mesure du potentiel de l'électrode de travail par rapport à l'électrode de référence (ER). Notons que, dans toutes les expériences réalisées, l'électrode de référence utilisée est l'Electrode Réversible à Hydrogène (ERH), les résultats obtenus seront donnés par rapport à ERH.

Pour effectuer les mesures de voltammétrie, la cellule est reliée à un potentiostat, Autolab PGSTAT 30, piloté par un ordinateur. La solution électrolytique utilisée est une solution d'acide sulfurique (Suprapur, Merk) à 0,5 mol.L⁻¹, préparée avec de l'eau ultra pure (qualité MILLIQ).

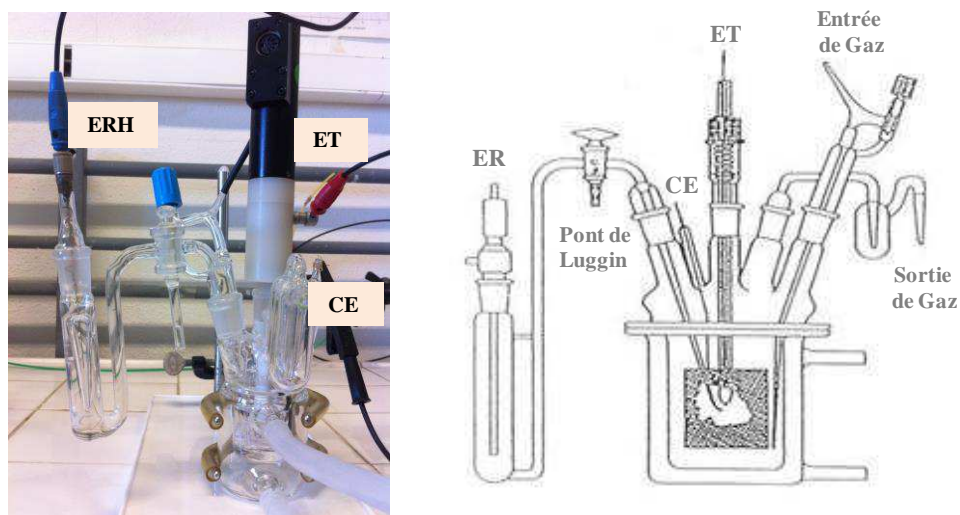


Figure 15. Schéma du montage de la cellule électrochimique.

2.2.2.3. La voltammétrie cyclique

Le principe de cette technique consiste à appliquer de manière répétitive à l'électrode de travail, un potentiel E , qui varie linéairement en fonction du temps, entre deux valeurs extrêmes (bornes supérieures E_{sup} et inférieures E_{inf}). Le courant qui passe dans le circuit composé par la contre-électrode et l'électrode de travail est alors mesuré. Les courbes intensité-potential enregistrées sont appelées voltammogrammes [20].

Les voltammogrammes caractéristiques de chaque catalyseur étudié sont enregistrés en milieu acide (H_2SO_4 0,5 M). Dans tous les cas la vitesse de variation du potentiel appliquée est de 50 mV.s^{-1} . La température est contrôlée à l'aide d'un bain thermostatique et fixe à une valeur de 25°C . Ces voltammogrammes en milieu support sont enregistrés sous atmosphère inerte d'azote. Les données expérimentales sont acquises après plusieurs cycles de stabilisation (20 cycles) entre 0,05 et 1,2 V/ERH pour les catalyseurs à base de platine. Sur ce voltammogramme dans la **Figure 16**, la zone située entre 0,05 et 0,4 V/ERH correspond à la région hydrogène. La partie hachurée correspond à l'adsorption et la désorption de l'hydrogène sur les différentes faces des particules de platine. Pour les catalyseurs à base de platine, la surface électrochimiquement active peut être déterminée à partir de la coulométrie

The figure is a cyclic voltammogram (CV) showing the electrochemical behavior of a Pt electrode in 0.1 M H₂SO₄ at 50 °C. The y-axis represents the current density j in mA.cm⁻², ranging from -2 to 2. The x-axis represents the potential E in V/ERH, ranging from 0.0 to 1.2. The scan rate is 10 mV.s⁻¹. The plot is divided into three regions: Région d'hydrogène (0.0 to ~0.4 V/ERH), Région de double couche (~0.4 to ~0.8 V/ERH), and Région d'oxygène (~0.8 to 1.2 V/ERH). The anodic scan (top) shows Pt-H oxidation, H_{upd} desorption, Pt-OH formation, and Pt-O. The cathodic scan (bottom) shows Pt-O reduction, Pt-H formation, and H_{upd} adsorption. A shaded region indicates the double layer region. A box contains the formula $ESA = H_{upd} / m_{Pt}$.

2.2.2.4. Etude de la cinétique de réduction du dioxygène à l'aide de l'électrode tournante à disque

56

dans la **Figure 17**. Cette rotation fait que l'électrode se comporte comme une pompe amenant axialement l'électrolyte liquide vers sa surface et l'évacuant sous forme d'un flux centrifuge. Ceci permet ainsi d'alimenter en continu la surface de l'électrode en réactif par un écoulement selon une direction normale à la surface, d'où l'augmentation de la densité de courant avec la vitesse de rotation de l'électrode. Lorsque les vitesses de rotation deviennent trop élevées, on passe d'un régime laminaire à un régime turbulent dont le traitement est beaucoup plus complexe.

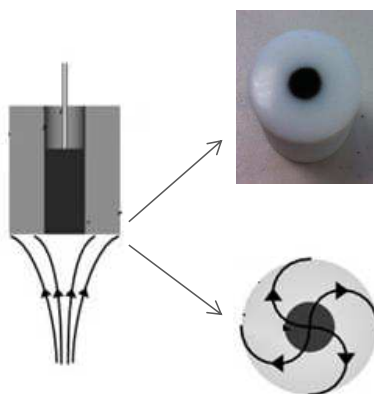


Figure 17. Schéma de la convection de l'électrolyte sur l'électrode en rotation. Les flèches représentent les lignes de courant de l'électrolyte; vue de coté en coupe (à gauche), vue de dessous (à droite).

Dans un premier temps, l'électrode subit un conditionnement sous azote, c'est-à-dire que les voltammogrammes du catalyseur sont enregistrés en milieu support (H_2SO_4 0,5 M) à une vitesse de balayage de 50 mV.s^{-1} entre 0,05-1,2 V/ERH, à 25°C , comme décrit précédemment. Lors de l'étude de la réaction de réduction du dioxygène, l'électrolyte (H_2SO_4 0,5 M) est préalablement saturé en dioxygène pendant 30 minutes. Une vitesse de rotation est par la suite imposée à l'électrode (400, 900, 1600 ou 2500 rotations par minute, rpm). Une variation linéaire de potentiel est alors appliquée (vitesse de 5 mV.s^{-1}) entre 1 V et 0,2 V/ERH pour les catalyseurs à base de platine. La vitesse de variation du potentiel appliquée à l'électrode est faible afin d'être dans des conditions quasi-stationnaire. Les densités de courant correspondantes sont alors enregistrées.

La **Figure 18** représente les voltammogrammes donnant la variation de densité de courant en fonction du potentiel obtenu lors de la réaction de réduction du dioxygène sur platine. Dans le domaine de potentiel étudié, la courbe peut se décomposer en 3 parties:

- étape 1, on observe le “onset” du courant avec le potentiel de l’électrode (région d’activation);
- étape 2, entre les deux domaines se trouve la zone de transition: région mixte (activation-diffusion);
- étape 3, on observe une indépendance de la densité de courant vis-à-vis du potentiel caractérisé par un plateau (région de transfert de masse).

Notons que les activités de l’ensemble des catalyseurs étudiés vis-à-vis de la réaction de réduction du dioxygène seront caractérisées par la valeur du courant cinétique à 0,9 V/ERH corrigée par le transport de masse.

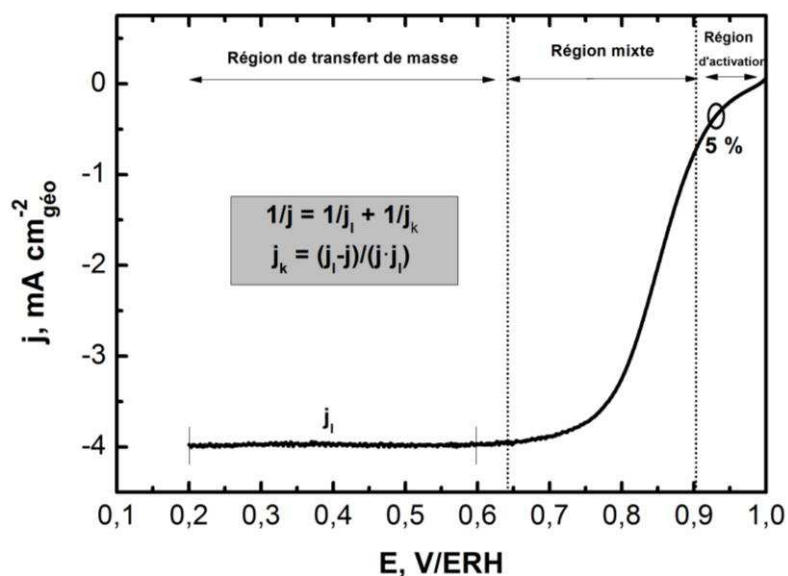


Figure 18. Voltammogramme enregistré avec un catalyseur Pt/C synthétisé par voie carbonyle dans un milieu électrolytique (H_2SO_4 0,5 M) saturé en dioxygène à une vitesse de rotation de l’électrode de 900 rpm et à une température de 25 °C. La vitesse de variation linéaire de potentiel est de 5 mV s^{-1} .

Calcul du courant cinétique et du nombre d'électrons échangés par la méthode Koutecky-Levich

L'étude de la réaction de réduction du dioxygène, nous permettent d'observer une variation de la densité de courant en fonction du potentiel appliqué. Le courant total de réduction est alors défini par l'expression:

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_l} + \frac{1}{j_k} \quad (24)$$

Où j_l est le courant limite de diffusion qui ne dépend que de la vitesse de rotation de l'électrode Ω ; j_k est le courant cinétique ou courant de transfert de charge, il dépend de la concentration des espèces et de la vitesse du transfert de charge.

La valeur du courant cinétique j_k , ainsi que le nombre d'électrons échangés (n) peuvent être calculés grâce à l'équation de Koutecky-Levich ci-dessous [20]:

$$j_l = -0,20nFD_0^{2/3}v^{-1/6}C_0\Omega^{1/2} \quad (25)$$

$$j_k = -nFkC_0\exp(-\alpha F\eta/RT) \quad (26)$$

Avec: n , le nombre d'électrons échangés ;

F , la constante de Faraday (96500 C),

A , l'aire géométrique de l'électrode (0,07 cm²),

D_0 , le coefficient de diffusion de l'oxygène (1,80.10⁻⁵ cm².s⁻¹),

ν , viscosité cinématique de l'eau (0,01 cm².s⁻¹),

C_0 , concentration d'oxygène dans la solution (1,23.10⁻⁶mol.cm⁻³),

Ω , vitesse angulaire, en rpm,

k , constante de vitesse de l'étape limitante du processus de réduction,

α , coefficient de transfert de charge cathodique,

R , constante des gaz parfaits (8,31 J.K⁻¹.mol⁻¹),

T , température en Kelvin (K).

En posant: $B = 0,2FAD_0^{2/3}\nu^{-1/6}C_0$, alors l'équation peut s'écrire sous la forme:

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{nB\sqrt{\omega}} + \frac{1}{j_k} \quad (27)$$

Pour une valeur de surtension η fixée, la valeur du courant cinétique j_k peut être déterminée et $1/j$ est une fonction linéaire de $1/\Omega^{1/2}$.

Les courbes $1/j = f(1/\Omega^{1/2})$ sont alors tracées pour des valeurs de potentiel fixées. Il s'agit de droites appelées droites de Koutechy-Levich. La pente de cette droite $p = 1/(nB)$ nous permet de déterminer le nombre d'électrons échangés ($B=0,2FAD_0^{2/3}\nu^{-1/6}C_0$) lors de la réaction de réduction du dioxygène sur le catalyseur étudié. L'ordonnée à l'origine $1/j_k$ de cette droite nous donne la valeur du courant cinétique j_k .

Calcul des pentes de Tafel

Le courant cinétique j_k , peut s'exprimer en fonction de la surtension η , du courant d'échange j_0 et de la pente de Tafel b . En utilisant le courant d'adsorption de O_2 sur le catalyseur j_l^{ads} et le courant limite de diffusion à travers le film constitué par la couche catalytique j_l^{film} , il est possible d'exprimer j_k de la façon suivante lorsque la vitesse de rotation de l'électrode tend vers l'infini [22,23]:

$$\frac{1}{j_k} = \frac{1}{j_l^{ads}} + \frac{1}{j_l^{film}} + \frac{1}{j_0 e^{\frac{|\eta|}{b}}} = \frac{1}{j_l} + \frac{1}{j_0 e^{\frac{|\eta|}{b}}} \quad (28)$$

Le terme j_l regroupe les deux courants limites d'adsorption d' O_2 et de diffusion à travers le film qui sont caractéristiques de la couche catalytique étudiée. Ces deux termes sont indépendants de la vitesse de rotation de l'électrode.

De plus, d'après l'expression précédente il est possible d'établir que : $\lim_{\eta \rightarrow -\infty} j_k^{-1} = j_l^{-1}$

Par transformation de l'équation (28) on peut alors obtenir l'équation (29):

$$\eta = b \left(\ln \left(\frac{j_l}{j_0} \right) + \ln \left(\frac{j_k}{j_l - j_k} \right) \right) \quad (29)$$

Ainsi, en traçant $\ln (j_k / (j_l - j_k))$ en fonction de la surtension, on obtient une droite de pente b (Pente de Tafel) et d'ordonnée à l'origine: $b \ln (j_l / j_0)$. Le courant d'échange j_0 peut alors être déterminé.

2.2.2.5. Etude en présence de molécule organique

Le méthanol est utilisé comme molécule organique pour l'étude de la tolérance des catalyseurs.

Réaction d'oxydation du méthanol

Dans un premier temps, les catalyseurs ont été étudiés envers la réaction d'oxydation de cette molécule. Pour cela, les voltammogrammes des catalyseurs sont d'abord enregistrés en milieu H_2SO_4 0,5 M, contenant une concentration en méthanol 0,5 M. 20 voltammogrammes cycliques ont été enregistrés à une vitesse de 50 mV.s^{-1} , de 0,05 à 1,2 V/ERH. Les pics d'oxydation de ces molécules sont alors étudiés sur les différents catalyseurs, afin de voir ceux qui sont moins actifs pour cette réaction, pour avoir des catalyseurs plus tolérants à la présence de molécule organique lors de la réaction de réduction du dioxygène.

Réaction de réduction du dioxygène en présence de méthanol

Le but est d'évaluer la tolérance des catalyseurs face à la molécule organique lors de la réaction de réduction du dioxygène. Pour cela, après avoir enregistré les voltammogrammes en milieu support (H_2SO_4 0,5 M), l'électrolyte contenant une concentration en méthanol de 0,5 M est saturée en oxygène, et les voltammogrammes linéaires sont enregistrés entre la valeur du potentiel à circuit ouvert et 0,2 V/ERH. La tolérance des catalyseurs face aux

polluants va alors être examinée en fonction de l'allure des courbes de la réaction de réduction du dioxygène.

2.2.2.6. Le CO-stripping

Les expériences de CO-stripping réalisées sur des électrodes à base de platine permettent également de déterminer la surface électrochimiquement active du catalyseur étudié. Tout d'abord, 20 cycles de voltammétrie sont réalisées, à une vitesse de balayage de 50 mV.s^{-1} entre 0,05 et 1,2 V/ERH, à 25 °C, dans H_2SO_4 0,5 M, sous atmosphère inerte. L'électrode de travail est alors maintenue sous contrôle de potentiel à 0,1 V/ERH (E_{ads}). Le CO est introduit dans l'électrolyte par barbotage. Ce potentiel d'adsorption est celui classiquement utilisé et permet d'obtenir le taux de recouvrement maximal de la surface par le CO. Après 10 minutes, le CO est chassé de l'électrolyte par barbotage d'azote pendant 20 minutes. Le potentiel de l'électrode restant maintenu à 0,1 V/ERH. Ensuite, deux voltammogrammes sont enregistrés à 5 mV.s^{-1} , de 0,05 V à 1,2 V/ERH. Sur le premier cycle, un pic associé à l'oxydation de la couche de CO adsorbée apparaît. La surface de ce pic permet d'accéder directement à la surface électrochimiquement active du platine dans ce catalyseur. La position de ce pic permet de tirer des conclusions quant à d'éventuelles modifications électroniques de la surface catalytique à base de platine.

2.2.3. Spectroscopie d'impédance

Comme une résistance, l'impédance est la mesure de la capacité d'un système à résister au flux du courant électrique. L'impédance est normalement mesurée en appliquant un potentiel alternatif (AC) à une cellule électrochimique et en mesurant le courant qui traverse la cellule. Le potentiel d'excitation est sinusoïdal. Pour un système linéaire ou pseudo-linéaire, le

courant obtenu en réponse à un potentiel sinusoïdal va être une sinusoïde de même fréquence, mais avec un décalage de phase.

Pour les mesures, les électrodes ont été préparées de la même façon que pour les mesures électrochimiques classiques décrites ci-dessus. Les mesures d'impédance ont été réalisées à l'aide d'un bi-potentiostat BioLogic SP300. Les voltammogrammes caractéristiques des catalyseurs sont tout d'abords enregistrés en milieu H_2SO_4 0,5 M saturé en azote. Puis, les mesures d'impédance sont réalisées dans la gamme de fréquence 100 kHz-0,01 Hz. Ces mesures sont réalisées à différentes valeurs de potentiel comprises entre 0,1 et 0,8 V/ERH.

Les courbes obtenues lors des mesures d'impédance peuvent être représentées sous la forme de tracé de Bode. Le tracé de Bode, représente la phase (ϕ) en fonction du logarithme de la fréquence ($\log(f)$). Pour la modélisation des courbes obtenues par impédance, un circuit électrique équivalent est utilisé comme modèle. Le **Tableau 4** présente la liste des éléments de circuit, avec leur symbole, la relation donnant le courant en fonction du potentiel, et l'impédance.

Tableau 4. Liste des éléments de circuit, de leur symbole, des relations liant le courant et le potentiel pour chacun d'eux, et des expressions mathématiques de l'impédance.

Composant	Symbole	$E = f(I)$	Impédance
Résistance	R	$E = I R$	$Z = R$
Capacitance	C	$I = C \, dE/dt$	$Z = 1/j\omega C$
Inductance	L	$E = L \, di/dt$	$Z = j\omega L$
Constant Phase Element (CPE)	Q		$(j\omega)^{-1} / Y_0$

Le circuit électrique équivalent utilisé pour la modélisation des courbes d'impédance obtenues à partir des voltammogrammes caractéristiques des catalyseurs étudiés est le suivant (**Figure 19**). Ce circuit va permettre de déterminer les valeurs de la résistance du système (R_1), de la capacitance (C_2 , à partir de Q_2) et de la résistance de transfert de charge (R_2).

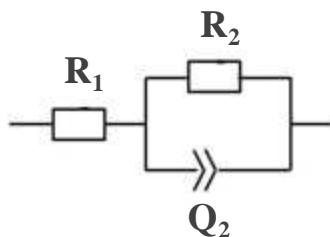


Figure 19. Schéma du circuit équivalent pour la modélisation des courbes d'impédance.

2.2.4. Spectroscopie infrarouge de réflexion in-situ à transformée de Fourier

Cette méthode d'étude est basée sur le couplage de deux techniques: l'une électrochimique et l'autre spectroscopique. Elle permet l'étude in-situ, sous contrôle de potentiel, de l'interface solide-solution. Ainsi, les espèces présentes à la surface de l'électrode et/ou les espèces présentes au voisinage immédiat de l'électrode peuvent être identifiées par le biais de leurs spectres de vibration. Cette étude a été menée sur l'adsorption et l'oxydation du CO afin d'affiner la compréhension du mécanisme réactionnel.

Pour réaliser cette étude, la technique SPAIRS (Single Potential Alteration Infrared Reflectance Spectroscopy) est été employée [24]. La technique SPAIRS permet de suivre in-situ la présence d'intermédiaires réactionnels, ainsi que la formation de produits de réaction, tel que CO_2 , sur et au voisinage de l'électrode. Cette méthode est basée sur l'acquisition de réflectivités enregistrées à différents potentiels au cours d'une variation lente du potentiel (1 mV.s^{-1}) lors du premier cycle voltammétrique. Les spectres sont enregistrés tous les 50 mV entre 0,05 et 1 V/ERH pour l'électrode à base de Pt. Les réflectivités enregistrées résultent de l'accumulation de 128 interférogrammes traités par transformée de Fourier. Des spectres de différence sont obtenus par soustraction d'un spectre enregistré à un potentiel de référence E_{ref} .

Un schéma de la cellule spectroélectrochimique utilisée pour les mesures infrarouge en mode de réflexion externe est illustré sur la **Figure 20**. C'est une cellule classique à trois électrodes dont la géométrie est adaptée à l'appareillage spectroscopique et au mode de réflexion

externe. Elle comprend une contre-électrode constituée d'une plaque de carbone vitreux reliée à un fil d'or. L'électrode de référence est une électrode réversible à hydrogène. L'électrode de travail est un disque de carbone vitreux de 8 mm de diamètre collé sur un porte-électrode en pyrex (piston de seringue). Elle est insérée à l'intérieur de la cellule équipée d'une fenêtre en fluorure de calcium (CaF_2) transparente au rayonnement incident dans le domaine spectral considéré (1000 à 3000 cm^{-1}) [25].

Le spectromètre utilisé est un spectromètre IFS 66v FTIR (Bruker) où un élément de réflexion constitué de miroirs a été spécialement conçu pour fonctionner avec un angle d'incidence de 65° par rapport à la normale de la surface de l'électrode. Ce spectromètre est équipé d'une source infrarouge Globar, d'un diaphragme, d'un interféromètre de Michelson, d'une lame séparatrice en KBr, de miroirs et d'un détecteur HgCdTe (Infrared Associates) très sensible, refroidi à l'azote liquide avant chaque mesure. Le dispositif comprend un assécheur d'air pour la lame séparatrice en KBr et une pompe à vide afin d'éliminer les interférences provoquées par l'eau et le CO_2 de l'atmosphère au niveau des faisceaux incident et réfléchi.

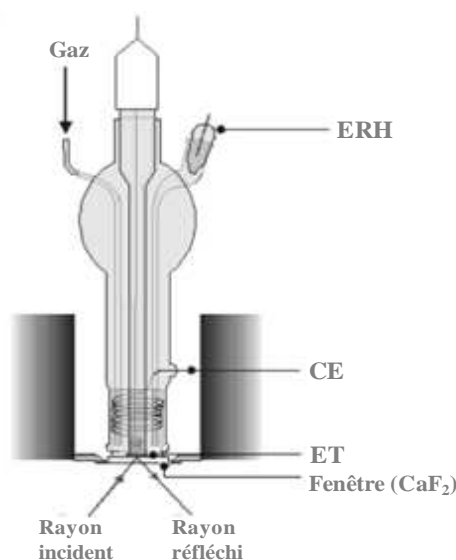


Figure 20. Schéma de la cellule spectroélectrochimique utilisée.

Le potentiel appliqué à l'électrode de travail est fourni par un générateur de tension HI-TEK Instrument et contrôlé par un potentiostat un potentiostat Wenking LB81. Une table traçante

Kipp and Zonen BD90 permet d'enregistrer les voltammogrammes. Le générateur et le spectromètre sont pilotés par ordinateur par le logiciel OPUS de Bruker qui permet également de programmer l'acquisition et le traitement des données.

L'acquisition des réflectivités est réalisée pendant la variation positive du potentiel de l'électrode de travail. Les réflectivités enregistrées tous les 50 mV résultent de l'accumulation de 128 interférogrammes traités par transformée de Fourier. Chaque accumulation dure 20 secondes, avec une vitesse de variation linéaire du potentiel de 1 mV/s, c'est-à-dire qu'elle couvre une plage de potentiel de 20 mV. La résolution du spectromètre est de 4 cm⁻¹ et les spectres finaux sont exprimés en terme de variation relative de réflectivité ($\Delta R/R$) calculée selon la formule suivante [5,26]:

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{R_{E_i} - R_{E_{\text{réf}}}}{R_{E_{\text{réf}}}} \quad (30)$$

Où R_{E_i} représente la réflectivité à un potentiel E_i de démarrage de l'accumulation et $E_{\text{réf}}$ est le potentiel dit de référence pris au début ou à la fin de la variation positive du potentiel. Lorsque le calcul de $\Delta R/R$ est effectué avec $E_i > E_{\text{réf}}$ chaque bande négative observée sur les spectres correspond à la formation d'une espèce tandis qu'une bande positive correspond à la consommation d'un réactif.

Les électrodes de travail étudiées lors des mesures FTIR sont préparées à partir d'un mélange catalytique d'environ 6,7 mg.mL⁻¹ de catalyseur dans une solution aqueuse de Nafion®. Un dépôt de 5 µL de cette encre préalablement homogénéisée aux ultrasons est effectué à la surface du disque d'or, poli finement avec de l'alumine. Il est important de préparer des couches catalytiques minces et homogènes afin de garder une réflexion suffisante du faisceau infrarouge incident et de maximiser le rapport signal/bruit. Une nouvelle électrode est préparée pour chaque série de mesures.

L'électrolyte support utilisé pour les mesures électrochimiques en cellule classique et pour les mesures par spectroscopie infrarouge de réflexion in situ, est une solution d'acide sulfurique (ultrapur, Merck) 0,5 M, préparée avec de l'eau ultrapure (18,2 MΩ cm).

Au départ on dégaze l'électrolyte pendant 30 minutes avec de l'azote et on active la surface en cyclant 20 cycles entre 0 et 1,2 V/ERH pour le platine déposé sur carbone. Ensuite, on fait barboter du monoxyde de carbone dissous dans la solution électrolytique pendant 5 min de manière à la saturer. L'adsorption de CO est alors réalisée pendant 5 min à 0,1 V/ERH pour l'ensemble des électrodes. Après élimination du CO dissous dans la solution avec de l'azote pendant 25 min, l'enregistrement des voltammogrammes est effectué à une vitesse de balayage de 1 mV.s⁻¹. Lors des mesures par spectroscopie infrarouge in-situ à transformée de Fourier, l'enregistrement des voltammogrammes est effectué à une vitesse de variation de potentiel de 1 mV.s⁻¹ et la table traçante enregistre simultanément la courbe d'oxydation de CO préalablement adsorbé.

2.3. Tests en piles à combustible microfluidique

La pile à combustible microfluidique utilise le système à écoulement laminaire multicanaux (LFFC). Elle comporte deux plaques carrées de 25 mm de large et de 6 mm de hauteur, fabriquées en polyétheréthercétone (PEEK). La **Figure 21** montre une représentation schématique de ce système. Chaque plaque a deux trous: un pour l'entrée et l'autre pour la sortie de l'écoulement. L'anode et la cathode de la pile sont prises à la manière d'un sandwich entre les deux plaques en PEEK. Deux feuilles en cuivre en contact avec les électrodes ont servi à collecter le courant. La plaque sur la cathode a une fenêtre pour « respirer » de l'oxygène de l'air. La plaque munie de la fenêtre pouvait être remplacée par une autre, munie d'une petite chambre pour stocker et alimenter la cathode d'O₂ pur. Donc, cette pile est aussi

auto-transpirante. Deux structures en SU-8, avec un arrangement de 10 microcanaux, placés en parallèle, sont situées entre les électrodes. Un morceau d'un filtre en polycarbonate Cyclopore, avec un taille de pore de $0.1\ \mu\text{m}$, est placé entré les structures en SU-8 pour éviter le mélange initial des écoulements dans les microcanaux [27,28].

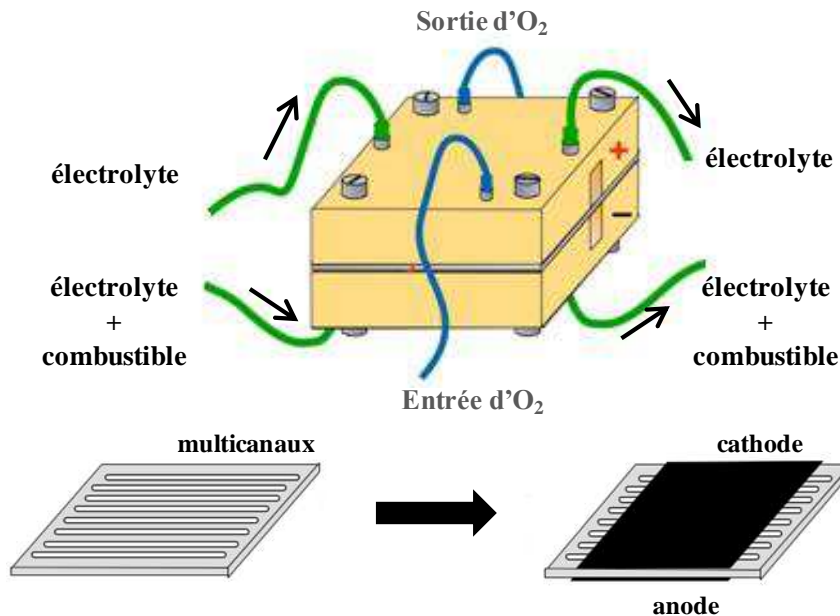


Figure 21. Schéma de la pile à combustible à écoulement laminaire (LFEC) multicanaux.

Fabrication des microcanaux

La fabrication des structures munies des microcanaux a été faite sur des « wafers » en Si qui ont précédemment eu une couche de SiO_2 de $400\ \text{nm}$ d'épaisseur, Cette couche sert de substrat. Une couche d'une résine photosensible SU-8 (Microchem Corp.) à été déposée sur le substrat par la technique d'enduction centrifuge « spin-coating » à $700\ \text{rpm}$ durant $35\ \text{s}$ afin d'avoir une épaisseur de $250\ \mu\text{m}$. Ensuite, la couche a été recuite sur une plaque chauffante en plusieurs étapes. Dans un premier temps un aplanissement à $25\ ^\circ\text{C}$ pendant $60\ \text{minutes}$, ensuite à $65\ ^\circ\text{C}$ pendant $6\ \text{minutes}$ et finalement à $95\ ^\circ\text{C}$ durant $90\ \text{minutes}$. La couche a par la suite été exposée à l'illumination UV en utilisant un aligneur de masques MA6/BA6 (Karl Süss Microtech GmbH). La dose de radiation a été de $400\ \text{mJ.cm}^{-2}$. Une feuille transparente, où les modèles des structures avec l'arrangement de microcanaux a été imprimée auparavant,

et a été utilisée comme masque (voir **Figure 22**) [29,30]. Plusieurs géométries avec différents arrangements de microcanaux, ont été réalisées. Elles ont été normées UP numéro du masque - nombre de canaux - largeur du canal. Ces structures sont regroupées dans le **Tableau 5**. La structure UP 1-10-750 a été utilisée pour la plupart des expériences en pile à écoulement laminaire (LFFC). Chaque canal de cette structure a une hauteur de 250 μm , une largeur de 750 μm et une longueur de 20 mm.

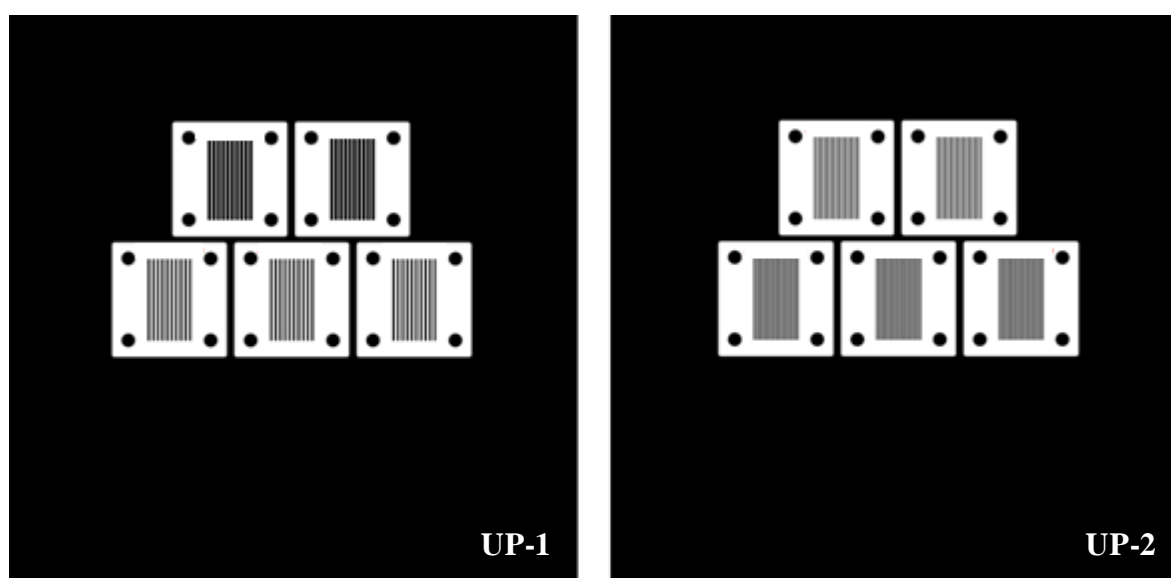


Figure 22. Masques pour la fabrication des structures avec les microcanaux par lithographie UV.

Tableau 5. Structures UP fabriquées en SU-8, indiquant le nombre de microcanaux, la largeur de chaque canal et la surface de l'électrode exposée aux écoulements.

Plaque	Nombre de canaux	Largeur d'un canal, μm	Surface exposée d'électrode, cm^2
UP 1-10-750	10	750	0,75
UP 1-10-500	10	500	0,5
UP 2-20-300	20	300	0,6
UP 2-40-150	40	150	0,6

A la suite de l'exposition un recuit a été réalisé sur une plaque chauffante à 65 °C pendant 2 minutes puis à 95 °C pendant 20 min. Une fois ce recuit terminé, la couche de SU-8, qui reste sur le wafer en Si (voir **Figure 23**) [30], a été développé dans un mr-600 Dev (Micro Resist

Technologies) pendant 25 min sous agitation. Par la suite, cette couche a été rincée dans le méthanol, puis dans l'eau ultra pure (qualité MILLIQ). Pour finir, la couche de SiO₂ a été gravée dans une solution de 49% HF (Honeywell) et puis dans l'eau désionisée, afin d'enlever les structures de SU-8. Ce processus prend entre 1 h et 3 h.

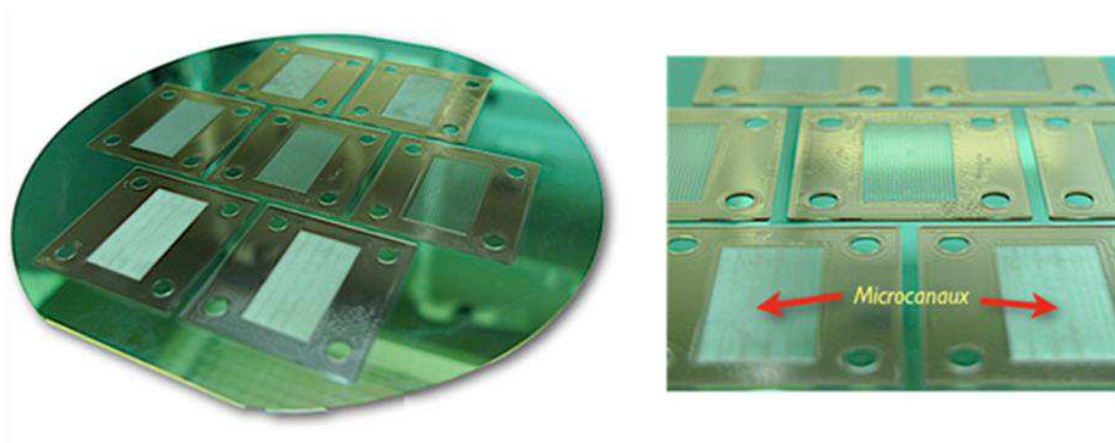


Figure 23. Wafer en Si présentant les structures avec microcanaux, selon [30].

Elaboration des électrodes de pile

Des cathodes à base de platine ont été élaborées. Ces électrodes ont été fabriquées selon la procédure suivante. Une encre a été préparée avec une quantité désirée de poudre catalytique. Cette poudre est mise en suspension dans un mélange contenant 500 μL d'eau ultra pure (qualité MILLIQ), 500 μL d'isopropanol et 100 μL de Nafion[®] (5% Sigma-Aldrich). Le tout est ensuite placé dans un bain à ultra-sons pendant 1 heure, afin d'homogénéiser la suspension. Cette dernière a été pulvérisée par la suite, en utilisant un aérographe à l'azote, sur une couche de diffusion gazeuse, en papier carbone (Avcarb T P75T) qui a été chauffée à 80 °C lors du dépôt. La charge métallique sur le substrat carboné a été de 1 mg.cm^{-2} . En outre, deux anodes ont été élaborées. La première à base de 60 wt% PtRu/C, avec une charge de 3 mg.cm^{-2} de métal, pour effectuer l'oxydation du méthanol. Et la deuxième à base du Pd noir (Sigma-Aldrich), avec une charge de 5 mg.cm^{-2} de métal, pour l'oxydation de l'acide formique.

Appareillage et système de mesures

Les courbes courant-tension ont été enregistrées en branchant les bornes de la LFFC aux bornes d'un sourcemètre Keithley 2611A. Ce sourcemètre a servi de charge électronique et de système de mesure du courant et tension produits par la pile. Cet appareil a été contrôlé par un programme LabVIEW® fait-maison. Les mesures ont été effectuées en mode galvanostatique et les valeurs ont été enregistrées toutes les secondes [31]. Une électrode réversible à hydrogène (ERH), dans un pont de Luggin plongé dans le réservoir de combustible, a été utilisée pour mesurer séparément le potentiel de chaque électrode à l'aide d'un multimètre Fluke 3678. L'anolyte et le catholyte ont été introduits dans la LFFC à une vitesse d'écoulement de $3,4 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. Pour cela, une pompe peristaltic (Gilson) a été utilisée [28]. Du méthanol ou de l'acide formique ont été utilisés comme combustible à différentes concentrations. L'électrolyte support utilisé est H_2SO_4 à la concentration de 0,5 M.

Références:

1. Ma J, Habrioux A, Alonso-Vante N (2013) Enhanced HER and ORR behavior on photodeposited Pt nanoparticles onto oxide-carbon composite. *J Solid State Electrochem* 17 (7): 1913-1921
2. Einaga H, Harada M (2005) Photochemical Preparation of Poly(N-vinyl-2-pyrrolidone)-Stabilized Platinum Colloids and Their Deposition on Titanium Dioxide. *Langmuir* 21 (6):2578-2584
3. Harada M, Einaga H (2006) Formation Mechanism of Pt Particles by Photoreduction of Pt Ions in Polymer Solutions. *Langmuir* 22 (5):2371-2377
4. Timperman L, Feng YJ, Vogel W, Alonso-Vante N (2010) Substrate effect on oxygen reduction electrocatalysis. *Electrochim Acta* 55 (26):7558-7563
5. Ruiz Camacho B, Morais C, Valenzuela MA, Alonso-Vante N (2013) Enhancing oxygen reduction reaction activity and stability of platinum via oxide-carbon composites. *Catal Today* 202 (0):36-43
6. Grivin VP, Khmelinski IV, Plyusnin VF (1990) Intermediates in the photoreduction of PtCl_6^{2-} in methanol. *J Photochem Photobiol A* 51 (3):379-389
7. Grivin VP, Khmelinski IV, Plyusnin VF (1991) Primary photochemical processes of the PtCl_6^{2-} complex in alcohols. *J Photochem Photobiol A* 59 (2):153-161
8. Grivin VP, Khmelinski IV, Plyusnin VF, Blinov II, Balashev KP (1990) Photochemistry of the PtCl_6^{2-} complex in methanol solution. *J Photochem Photobiol A* 51 (2):167-178
9. Ruiz C, González Huerta RG, Valenzuela MA, Alonso-Vante N (2011) Preparation and Characterization of Pt/C and Pt/TiO₂ Electrocatalysts by Liquid Phase Photodeposition. *Top Catal* 54 (8-9):512-518
10. Alonso-Vante N (2006) Carbonyl Tailored Electrocatalysts. *Fuel Cells* 6 (3-4):182-189
11. Longoni G, Chini P (1976) Synthesis and chemical characterization of platinum carbonyl dianions $[\text{Pt}_3(\text{CO})_6]_n^{2-}$ ($n = \text{apprx.} 10, 6, 5, 4, 3, 2, 1$). A new series of inorganic oligomers. *J Am Chem Soc* 98 (23):7225-7231
12. Favry E, Wang D, Fantauzzi D, Anton J, Su DS, Jacob T, Alonso-Vante N (2011) Synthesis, electrochemical characterization and molecular dynamics studies of surface segregation of platinum nano-alloy electrocatalysts. *Phys Chem Chem Phys* 13 (20):9201-9208

13. Yang H, Vogel W, Lamy C, Alonso-Vante N (2004) Structure and Electrocatalytic Activity of Carbon-Supported Pt–Ni Alloy Nanoparticles Toward the Oxygen Reduction Reaction. *J Phys Chem B* 108 (30):11024-11034
14. Yang H, Alonso-Vante N, Léger J-M, Lamy C (2004) Tailoring, Structure, and Activity of Carbon-Supported Nanosized Pt–Cr Alloy Electrocatalysts for Oxygen Reduction in Pure and Methanol-Containing Electrolytes. *J Phys Chem B* 108 (6):1938-1947
15. Boucher AC, Alonso-Vante N, Dassenoy F, Vogel W (2003) Structural and Electrochemical Studies of Pt–Sn Nanoparticulate Catalysts. *Langmuir* 19 (26):10885-10891
16. Tilley RJD (2004) *Understanding Solids: The Science of Materials*. Wiley, New York
17. Hartmann N, Imbihl R, Vogel W (1994) Experimental evidence for an oxidation/reduction mechanism in rate oscillations of catalytic CO oxidation on Pt/SiO₂. *Catal Lett* 28 (2-4):373-381
18. Vogel W (1998) X-Ray Diffraction from Clusters. *Cryst Res Technol* 33 (7-8):1141-1154
19. Cancado LG, Takai K, Enoki T, Endo M, Kim YA, Mizusaki H, Jorio A, Coelho LN, Magalhaes-Paniago R, Pimenta MA (2006) General equation for the determination of the crystallite size L_a of nanographite by Raman spectroscopy. *Appl Phys Lett* 88 (16):163106-163103
20. Bard AJ, Faulkner LR (2001) *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, vol Chapter 6. Wiley, New York
21. Schmidt TJ, Gasteiger HA, Stäb GD, Urban PM, Kolb DM, Behm RJ (1998) Characterization of High-Surface-Area Electrocatalysts Using a Rotating Disk Electrode Configuration. *J Electrochem Soc* 145 (7):2354-2358
22. Croissant MJ, Napporn T, Léger JM, Lamy C (1998) Electrocatalytic oxidation of hydrogen at platinum-modified polyaniline electrodes. *Electrochim Acta* 43 (16–17):2447-2457
23. Schmidt TJ, Gasteiger HA, Behm RJ (1999) Rotating Disk Electrode Measurements on the CO Tolerance of a High-Surface Area Pt/Vulcan Carbon Fuel Cell Catalyst. *J Electrochem Soc* 146 (4):1296-1304
24. Corrigan DS, Leung LWH, Weaver MJ (1987) Single potential-alteration surface infrared spectroscopy: examination of absorbed species involved in irreversible electrode reactions. *Analytical Chemistry* 59 (18):2252-2256
25. Bewick A, Kunitatsu K, Pons BS, Russell JW (1984) Electrochemically modulated infrared spectroscopy (EMIRS): Experimental details. *J Electroanal Chem* 160 (1–2):47-61

26. Chbihi MEM, Takky D, Hahn F, Huser H, Léger JM, Lamy C (1999) In-situ infrared reflectance spectroscopic study of propanediol electrooxidation at platinum and gold: Part 1. 1,3-Propanediol. *J Electroanal Chem* 463 (1):63-71
27. Hollinger AS, Maloney RJ, Jayashree RS, Natarajan D, Markoski LJ, Kenis PJA (2010) Nanoporous separator and low fuel concentration to minimize crossover in direct methanol laminar flow fuel cells. *J Power Sources* 195 (11):3523-3528
28. Ma J, Gago AS, Alonso-Vante N (2013) Performance Study of Platinum Nanoparticles Supported onto MWCNT in a Formic Acid Microfluidic Fuel Cell System. *J Electrochem Soc* 160 (8):F859-F866
29. Gago AS, Gochi-Ponce Y, Feng Y-J, Esquivel JP, Sabaté N, Santander J, Alonso-Vante N (2012) Tolerant Chalcogenide Cathodes of Membraneless Micro Fuel Cells. *ChemSusChem* 5 (8):1488-1494
30. Gago AS (2011) Développement de systèmes et matériaux pour la conversion de l'énergie chimique et lumineuse. Université de Poitiers, Poitiers
31. Ma J, Gago AS, Vogel W, Alonso-Vante N (2013) Tailoring and Tuning the Tolerance of a Pt Chalcogenide Cathode Electrocatalyst to Methanol. *ChemCatChem* 5 (3):701-705

Chapitre III

Activité et stabilité des électrocatalyseurs: effet du substrat

(Activity and stability of electrocatalysts: support effect)

A multitude of materials other than carbon black (Vulcan) have been recently investigated as catalyst support materials for fuel cell applications [1-3]. Substrate materials can be classified into two sub-categories, namely carbon based and non-carbon based supports, the present chapter will discuss the electrocatalytic performance of non-carbon based substrates (oxide-carbon composites) and carbon-based supports (graphitic carbon, MWCNT¹) used for electrocatalysis application from fundamental surface chemistry. In this chapter, different support materials such as: oxide-carbon (TiO₂/C) (see chapter 3.1) and graphitic carbon (MWCNT) (see chapter 3.2) were characterized and evaluated. The effect of the physicochemical properties of these supports on the electronic structure of platinum catalysts will be probed by means of CO stripping experiment. Additionally, the effect of the substrate on the catalytic performances of platinum nanoparticles towards oxygen reduction reaction will be evaluated. The stability of the resulting catalysts under potential cycling will be investigated and compared with a classic Vulcan XC-72 supported platinum catalyst. All these experiments are carried out in order to answer the following questions:

- What is the effect of support materials onto the electronic properties of platinum nanoparticles?
- What physicochemical properties must possess the substrate to be able to modify the stability of the catalytic material?

¹ MWCNT: Multi-Walled Carbon Nanotubes.

- What extent do the platinum electronic modification via a second element affect the catalytic activity towards oxygen reduction reaction?

To answer these questions, different deposition methods such as photodeposition method and carbonyl chemical route of platinum were investigated on the substrates. The effect of the deposition route used on the strength of the interaction between platinum nanoparticles and substrates will be discussed. Finally, an insight for explaining how to tailor the activity and CO tolerance of platinum nanoparticles by choosing both reliable supporting materials and adequate deposition method will be presented. A complete physicochemical characterization of the substrate materials and of the synthesized platinum-based catalysts will be performed and commented. The strong interaction between the substrate and the catalytic center will be probed by means of CO stripping and XPS experiments.

3.1. TiO₂/carbon composites supported platinum nanoparticles electrocatalysts

This chapter is based on the publication

Enhanced HER and ORR behavior on photo-deposited Pt nanoparticles onto oxide-carbon composite

Jiwei Ma, Aurélien Habrioux, Nicolas Alonso-Vante

J. Solid State Electrochem. 2013, 17, 1913-1921

<http://dx.doi.org/10.1007/s10008-013-2046-y>

Reproduced with permission of Springer

In this chapter, a complete electrical characterization of TiO₂-carbon composites was done. The high electronic conductivity of these materials is evidenced by means of AC impedance spectroscopy. Additionally, the photo-deposition process of platinum nanoparticles onto these substrates under ultraviolet (UV) radiation was explored. The concomitant presence of different mechanisms during the photo-deposition of Pt nanoparticles onto TiO₂ in the presence of water and alcohol is evidenced. According to the process, one can devise various complex mechanisms. The presence of nanoparticulated oxide anatase-phase enhances the photo-deposition process of metal nanoparticles via the so-called heterogeneous photocatalysis. A description and the effect of mixing of various chemicals in the reactor reveal interesting information, which allows controlling the size of nanoparticles by the photodeposition process. Evidences of strong interaction between the metal and substrate are clearly brought into light from CO stripping and XPS experiments. The obtained results can be attributed to the catalytic mediation of the oxide under UV irradiation to generate an interfacial Pt-Ti nanoalloy. The nature of the interaction appears to be induced by the nucleation type of particles onto the substrate. The substrate effect is responsible for

modifying both the electronic properties of supported platinum nanoparticles , their stability under potential cycling and their catalytic activity towards oxygen reduction reaction (ORR) and CO electro-oxidation. This study paves the way to replace current commonly used carbon-based materials in fuel cell technologies as well as to decrease the amount of precious metals used in materials composition used as catalysts towards oxygen reduction reaction (ORR).

3.1.1. Interfacial behavior of oxide-carbon composite

AC impedance spectroscopy $Z(\omega)$ was firstly used to analyze the interfacial behavior of the oxide-carbon composites. Using a simple equivalent circuit (R_1 - R_2Q_p) to fit the curves, the resistance and the capacitance values of the investigated samples were determined in the frequency range of 20 KHz-0.1 Hz.

$$C = \frac{(RQ)^{1/\alpha}}{R} \quad (31)$$

Where α is a constant which is less than 1 ($\alpha = 0.89$), $\alpha = 1$ for a pure capacitor.

The parameters R_1 , R_2 and Q_p represent series, parallel resistance, and a constant phase element, respectively.

Figure 24 shows the evolution of the capacitance extracted from $Z(\omega)$ at various applied electrode potentials. Capacitance value increases in the range of 0.1-0.6 V/RHE before decreasing at potentials higher than 0.6 V/RHE. **Figure 24b** depicts the Bode plots at 0.4 V/RHE, wherein the frequency interval of 100 Hz to 20 KHz, the resistance of the various composites, can be extracted. The resistance as a function of the oxide charge, in the composites, is plotted in **Figure 24c**. The small phase shift, 5-8° at 100 kHz, could not be eliminated by further decreasing the cell time constant. The frequency response of 5, 10, and 20 wt% TiO_2/C is fairly similar (**Figure 24b**).

TiO₂ is a large-gap semiconductor (3.2 eV) whose synthesis in presence of carbon, favoring intimate contact and small difference in the work function of both phases, allows for an oxide-carbon ohmic junction [4-6]. This ohmic behavior allows for the electron charge transfer between carbon and TiO₂, and further to the catalytic center deposited onto the oxide sites. The ohmic contacts as a function of the oxide loading do not change as revealed by impedance measurements (cf. **Figure 24c**). The resistance values (ca. 20 Ω) of the different composites are similar to the resistance value of the Vulcan XC-72 whatever the oxide loading in the range of 0-20 wt% as shown in **Figure 24c**.

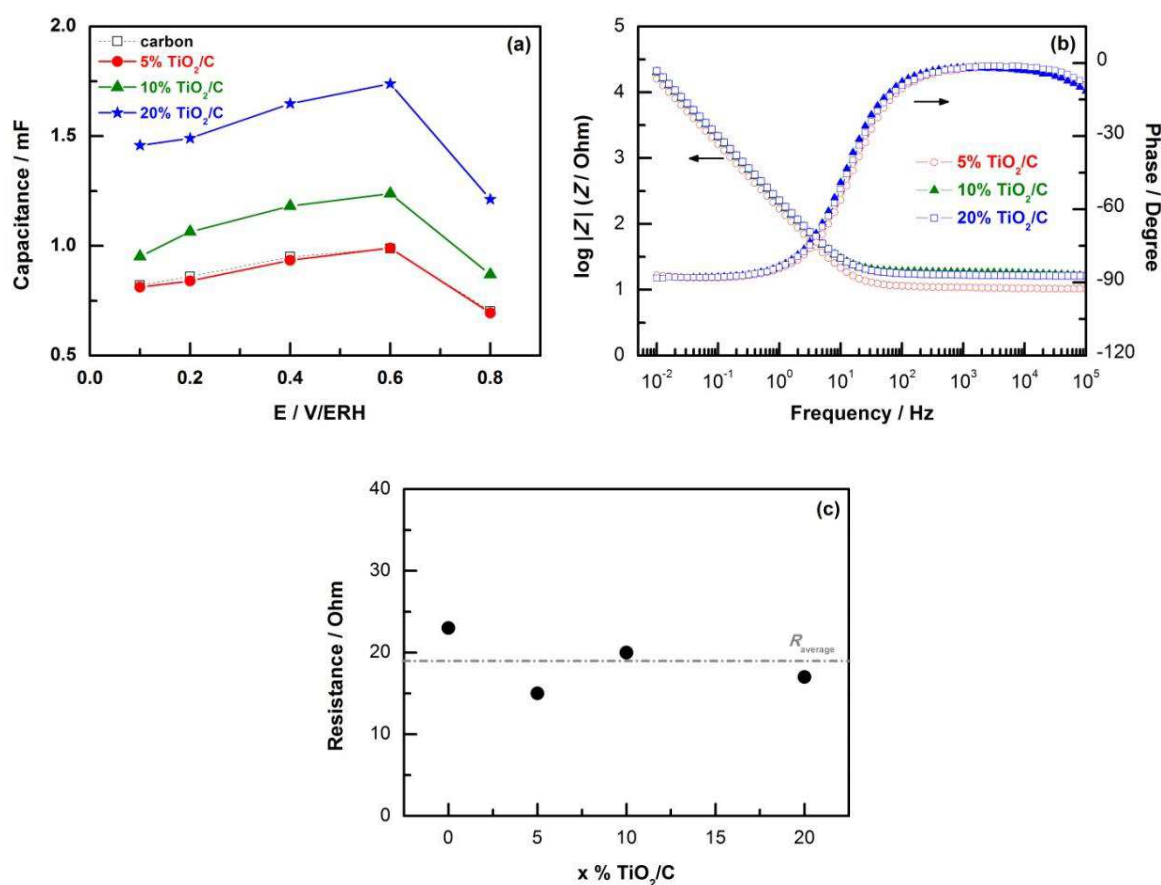


Figure 24. (a) Capacitance extracted from Bode diagram simulation as a function of the applied potential. (b) Impedance spectroscopy measurements - Bode plot at 0.4 V/RHE of 5 wt% TiO₂/C, 10 wt% TiO₂/C and 20 wt% TiO₂/C in nitrogen-saturated 0.5 M H₂SO₄ at 25 °C; (c) Calculated series resistance.

3.1.2. Deposition of platinum nanoparticles onto oxide carbon composites via UV irradiation

The variation of absorbance of the solution containing $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ and isopropanol was in-situ monitored in the visible spectral range. The results are depicted in **Figure 25**. By designing different experiments in which the components of the reaction medium are systematically varied, we were looking at understanding the photo-deposition process mechanism. As a result, the changes in the absorbance of different conditions were monitored. In each panel of **Figure 25**, a scheme illustrates a possible mechanism.

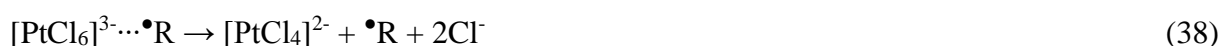
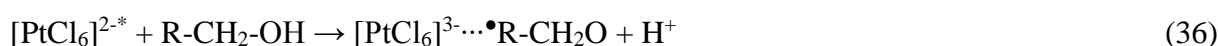
Figure 25a clearly shows that no variation in the absorbance occurs under UV irradiation for the solution containing water and $[\text{PtCl}_6]^{2-}$, thus allowing assuming that Pt nanoparticles are not generated. However, the presence of isopropanol favors the photocatalytic deposition of metal clusters, as confirmed by the change of the absorbance at $t > 1$ h (see **Figure 25b**). With the presence of TiO_2 (anatase) nanoparticles in the solution, a heterogeneous photocatalysis is favored as shown in **Figures 25c, d**. On both cases, the deposition of platinum clusters takes place. In the absence of a powerful hole-scavenger, e.g., alcohol (**Figure 25c**) the formation of platinum clusters occurs as follows: first, electron (e^-) - hole (h^+) pair generation at the oxide semiconductor under UV illumination occurs:



The absence of any applied electrical field at the particle favors the electron-hole recombination. Under this condition, the formation of OH^\bullet radicals from adsorbed water via holes is limited, as a result the cathodic reaction via the conduction band (cb) is also limited, but stochastic events are possible that photogenerated electrons can reduce the platinum complex. These processes can be summarized by equations (33) and (34):



This photo-reduction process becomes more complex in the presence of isopropanol (cf. **Figure 25d**). Indeed, one can imagine several parallel pathways to explain the formation of platinum nanoparticles. The usual mechanism to explain the phenomenon consists in considering that electron-hole pair generation, equation (32), is somehow inhibited to a certain extent due to the interaction of the alcohol with metal complex species at the semiconducting oxide surface which favors the photo-oxidation of the alcohol via holes and photo-reduction of metal ions of the complex via electrons [7,8]. Other competing mechanisms previously described may also be involved. The first one results from the excitation of $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ under UV irradiation following the equations (35)-(39) and (40) [9-12]. However, the electron transfer rate from isopropanol to the Pt precursor (photochemical reduction) should be much lower than the electron transfer from the cb of TiO_2 to the Pt precursor (photocatalytic reduction) [13].



The second one consists in using water as a hole-scavenger, equation (33). In the first stage of the reduction process a continuous increase in the solution absorbance can be clearly seen in **Figures 25c, d**. The rate of increase is probably related to electron-hole pair recombination and/or to the slow kinetics of cb electron to be transferred to $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ complex species.

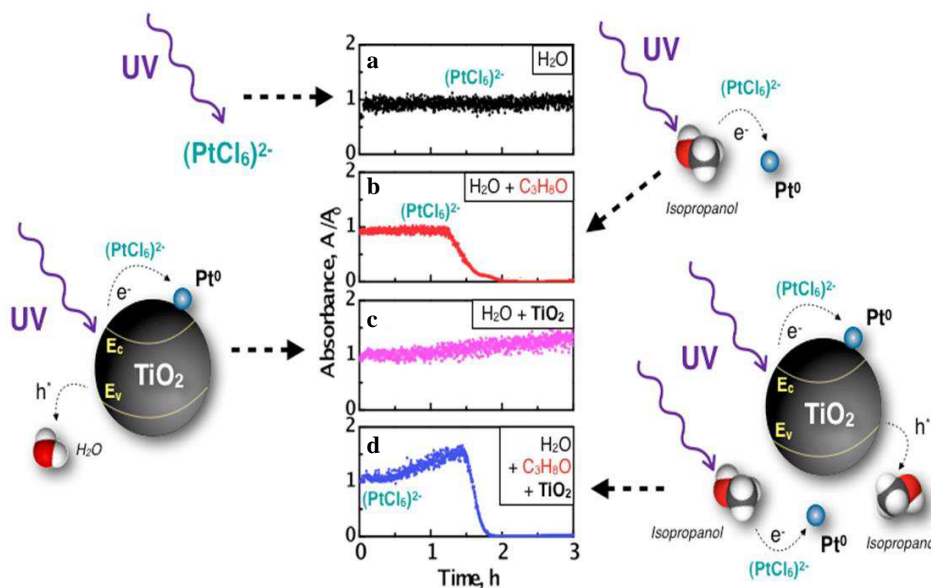


Figure 25. The absorbance evolution of photo-irradiated aqueous suspensions containing: $[\text{PtCl}_6]^{2-}$, TiO_2 , and isopropanol. Schemes illustrating physical phenomena occurring in each case (panel) are given.

3.1.3. TEM, XRD and TG-DTA characterization of platinum nanoparticles supported onto oxide-carbon composites

Figure 26 shows images obtained from TEM experiments realized on different Pt/ TiO_2 /C samples containing different TiO_2 loadings. **Figure 26a** shows a low magnification image of 5 wt% TiO_2 /C composite. The dark agglomerates represent the oxide deposited onto the carbon (gray). Additionally, **Figures 26b, c and d** show the morphology of the deposited platinum. These figures clearly show that platinum nanoclusters are strongly agglomerated and deposited onto the oxide sites of the different charge oxide-carbon composites.

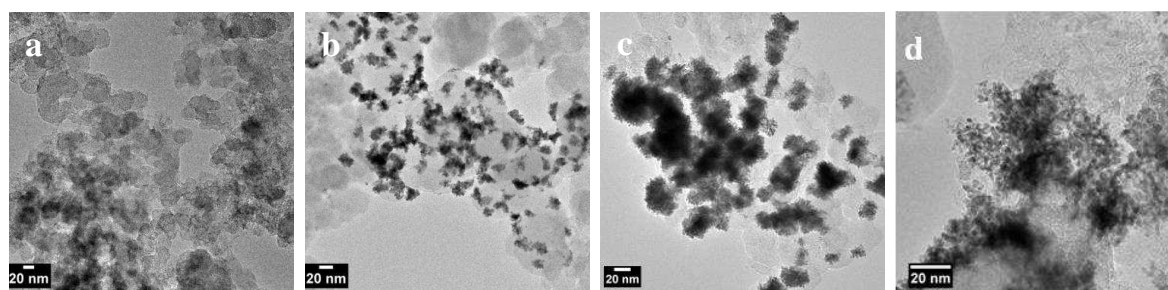


Figure 26. (a) TEM image for 5 wt% TiO_2 /C composite; (b), (c) and (d) TEM images for Pt/5 wt% TiO_2 /C, Pt/10 wt% TiO_2 /C and Pt/20 wt% TiO_2 /C, respectively. The platinum mass loading is fixed to 20%.

Figure 27 shows XRD patterns of Pt/C, Pt/5 wt% TiO₂/C, Pt/10 wt% TiO₂/C and Pt/C20 wt% TiO₂/C electrocatalysts. The Pt mass loading was nominally 20 wt%. All observed diffraction peaks correspond to fcc lattice of Pt. The presences of broad peaks centered at 25.7° are due to carbon substrates. The broadness of the diffraction peaks gives account of the crystallite size of platinum in the nanometer range. This is confirmed by calculating the apparent mean crystallite size (D) using Scherrer's formula:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (41)$$

With K the shape factor which is taken equal to 0.89 (spherical crystallites), λ the wavelength (1.5406 Å), β the full width at half maximum and θ the diffraction angle. D values were determined by taken into account the (111) diffraction peak of platinum. The diffraction pattern was analyzed by a computer refinement program (Fityk free software). Each diffraction peak was simulated by a Pearson VII function. Values of calculated apparent mean crystallite sizes are, respectively, of 2.1, 7.3, 6.7 and 5.9 nm for Pt/C, Pt/5% TiO₂/C, Pt/10% TiO₂/C and Pt/20% TiO₂/C samples. It is worth to note that no visible diffraction peaks of the metal oxide were observed indicating that such oxide is highly disordered or amorphous [14-16].

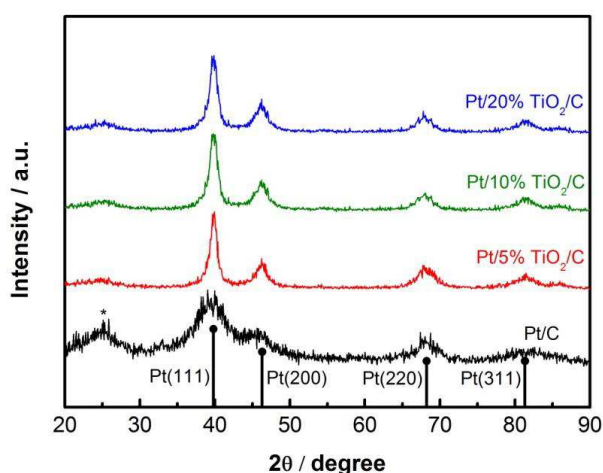


Figure 27. XRD patterns of Pt/C, Pt/5 wt% TiO₂/C, Pt/10 wt% TiO₂/C and Pt/C20 wt% TiO₂/C electrocatalysts.

The thermal analysis (TG-DTA) of Pt/C and Pt/TiO₂/C were performed under air. The change of catalyst weight with respect to the heating temperature is shown in **Figure 28**. The TGA curves (**Figure 28a**) show that the dominant weight loss occurs from 400 °C to 600 °C. This is clearly related to the combustion of carbon to carbon dioxide. From **Figure 28b**, the carbon oxidation of Pt/C catalyst is completed at 423 °C. This temperature increases up to in the range of 460-480 °C for Pt/TiO₂/C catalysts. Thus, the thermal stability of the TiO₂-carbon composite-based catalysts is enhanced. This improvement can be explained by the fact that platinum clusters are not directly in contact with the carbon material. The complete combustion of carbon (**Figure 28a**) reveals the mass loading of Pt, and Pt + TiO₂.

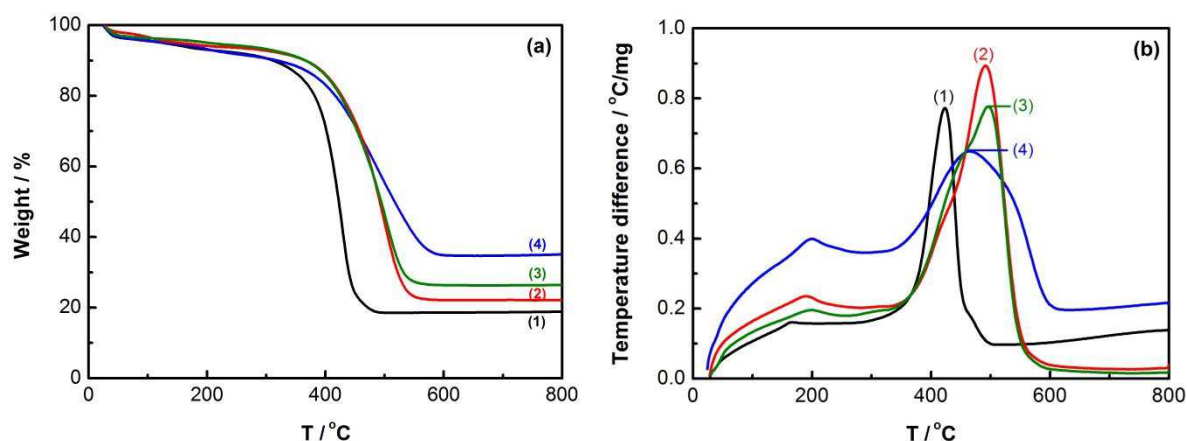


Figure 28. TG-DTA curves for (1) Pt/C, (2) Pt/5 wt% TiO₂/C, (3) Pt/10 wt% TiO₂/C and (4) Pt/20 wt% TiO₂/C electrocatalysts.

3.1.4. Study of the ORR kinetics on Pt/TiO₂/C electrocatalysts

The electrocatalytic properties of the synthesized catalysts were investigated using cyclic voltammetry (CV) and hydrodynamic RDE techniques. **Figure 29a** shows CV curves of the investigated electrocatalysts in the potential range varying from 0.05 to 1.2 V/RHE. The CV curves show two distinctive potential regions associated with hydrogen adsorption/desorption process between 0.05 and 0.4 V/RHE, and with Pt oxidation to form an OH_{ad} layer beyond 0.7 V/RHE, where H_{upd} and OH_{ad} refer to the under-potential deposited hydrogen and the adsorbed hydroxyl species, respectively. The electrochemical active surface area (ESA) was

calculated by measuring the charge obtained in the H_{upd} adsorption/desorption area (Q_H) after double-layer correction and assuming a value of $210 \mu\text{C cm}^{-2}$ for the adsorption of a hydrogen monolayer [17], then $\text{ESA} = Q_H/210$. Platinum electrochemical surface area values, calculated from H_{upd} region, obtained with Pt/C, Pt/5% TiO_2/C , Pt/10% TiO_2/C , Pt/20% TiO_2/C are respectively of 1.75 cm^2 , 0.34 cm^2 , 0.60 cm^2 and 0.70 cm^2 . Pt/ TiO_2/C catalysts showed a small ESA which is mainly due to the extensive agglomeration in the samples, as reported previously [14,18].

The ORR polarization curves obtained for the investigated samples are shown in **Figure 29b**. The relative low diffusion-limited current observed in **Figure 29b** occurs on samples showing a low specific surface area, as revealed by the H_{upd} measurements (cf. **Figure 29b**). The mass and surface specific activities at 0.9 V/RHE of all the investigated catalysts are summarized in c and d subpanels of **Figure 29**, respectively. The Pt/ TiO_2/C catalysts produced a mass activity lower than that of the Pt/C catalyst in reason of large aggregates formation. These results are concomitant to TEM experiments [18]. For a better understanding of the observed differences in ORR curves, we normalized the kinetic current obtained at 0.9 V/RHE against the ESA of the catalysts (see **Figure 29d**). Interestingly, the surface-specific activity of each Pt/ TiO_2/C sample was higher than that obtained with Pt/C catalyst. In fact, the Pt/5% TiO_2/C , Pt/10% TiO_2/C and Pt/20% TiO_2/C showed surface specific activities which are 2.4-fold, 1.2-fold and 1.3-fold higher than that of Pt/C, demonstrating the enhanced ORR kinetics on the surface of the Pt/ TiO_2/C samples. The difference in ORR activity, most likely arises from the electronic modification of Pt generated by the photo-deposition procedure leading to the formation of an interfacial alloy [19-21]. This latter could contribute to the favorable adsorption of O_2 molecule at platinum surfaces [22]. The mechanism leading to the catalytic enhancement of platinum by alloying with a 3d transition metal has been extensively studied [23-26]. In our case, it is possible that the presence of titanium is responsible for modifying

the coverage of oxygenated species at the catalyst surface. It is in fact well-known that in these kinds of alloys, transition metals are able of acting as adsorption sites for oxygenated species [27]. Additionally, the formation of an alloyed fraction may lead to an optimal d-band vacancy on platinum which can be responsible to enhance the catalytic activity [28]. The electronic modification of Pt in these materials is strongly supported by XPS experiments and CO-stripping results in the following sub-section [19-21].

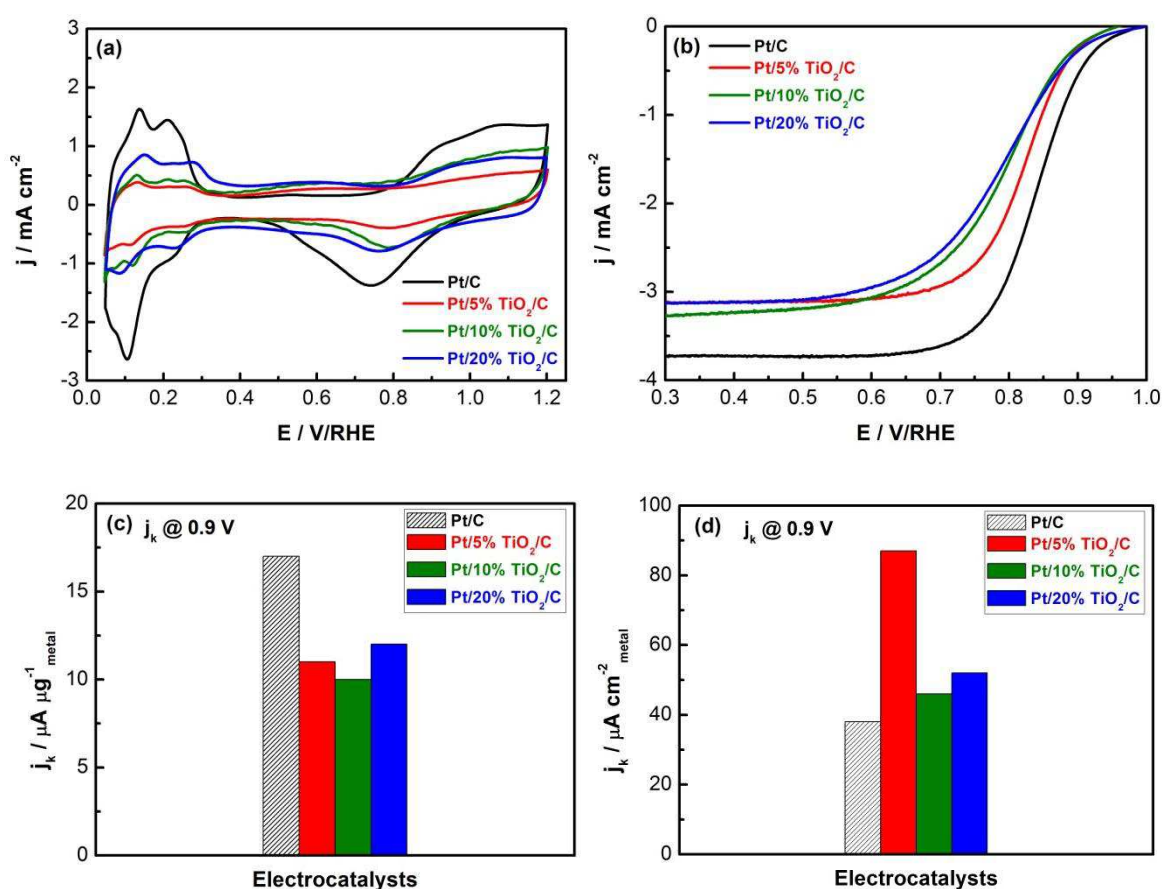


Figure 29. Comparison of catalytic properties of investigated electrocatalysts. (a) CV curves recorded at 25 °C in N₂-saturated 0.5 M H₂SO₄ at a scan rate of 50 mV s⁻¹. (b) ORR curves in an O₂-saturated 0.5 M H₂SO₄ at a scan rate of 5 mV s⁻¹ and a rotating rate of 900 rpm. (Current densities were normalized to the geometric surface of GC electrode (0.071 cm²)). (c) Mass activity and (d) surface specific activity at 0.9 V/RHE. Mass and specific activities are given as kinetic current densities (j_k) normalized to the mass loading, and ESA of metal, respectively.

3.1.5. Electrochemical stability of Pt/TiO₂/C electrocatalyst under potential cycling

Figure 30a shows some of the 3000 voltammetric cycles realized in the 0.05-1.2 V/RHE potential range for Pt/TiO₂/C catalyst. Similar experiment was carried out with a Pt/C catalyst.

The obtained voltammograms allow estimating the ESA loss versus the cycling numbers for Pt/C and Pt/TiO₂/C electrocatalysts. **Figure 30b** highlights the normalized ESA (ESA_{Normalized}) values according to the following calculation:

$$ESA_{\text{Normalized}} = \frac{ESA(N)}{ESA(0)} * 100 \quad (42)$$

With ESA(N), the ESA obtained at the Nth cycle and ESA(0) the ESA obtained at the initial cycle. The ESA loss can be diminished by substrates effect, which can inhibit the particles size growth. Additionally, a significant improvement of potential cycling stability of the different catalysts has been achieved by using substrate composed of TiO₂/C composite. One can notice that Pt photo-deposited onto oxide-carbon substrate (ESA lost of 60%) is more stable than that one deposited on carbon (ESA lost of 75%). This increased stability obtained by using oxide-carbon composites as substrates is generated by the direct strong interaction between platinum and oxide [15,29].

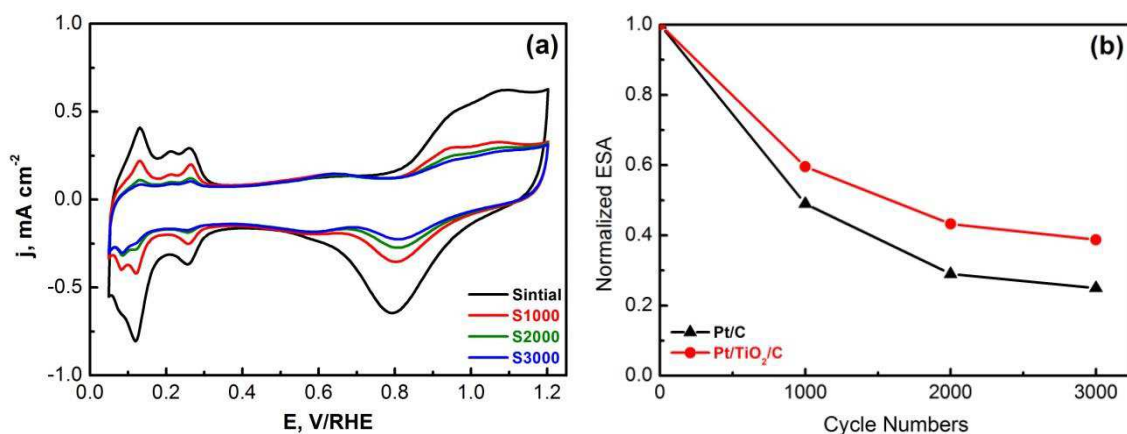


Figure 30. (a) 3000 cycles of CVs from 0.05-1.2 V/RHE at a scan rate of 50 mV/s for Pt/TiO₂/C in nitrogen-saturated 0.5 M H₂SO₄ electrolyte at 25 °C; (b) Normalized ESA loss for Pt/C and Pt/TiO₂/C electrocatalysts.

3.1.6. XPS and CO stripping experiments realized on Pt/TiO₂/C electrocatalysts

From the registered Pt 4f XPS spectra it becomes evident, that electronic properties of Pt differ significantly, when different support materials are used (see **Figure 31a**). From the deconvolution procedure the emission Pt 4f peak of Pt supported onto TiO₂/C can be fitted

with Pt 4f_{7/2} component having BE equal to 70.62 eV. This is in contrast with Pt 4f_{7/2} signal for Pt supported onto carbon, where it has been observed a BE higher by ca. 350 meV (70.97 eV), as compared to Pt deposited onto TiO₂/C composite. The slight decrease in Pt 4f BE confirms these findings and the increased electron density in such system is considered as the source of SMSI's enhancement of catalytic activity [20,21] and also consistent with CO-tolerance [30]. The enhancement in terms of CO stripping (lower CO oxidation potential) can be now correlated to the increased charge density on Pt, as shown on **Figure 31b**. It can be clearly seen that this interaction leads to a main CO oxidation peak centered at 0.67-0.68 V/RHE, whereas, a single CO oxidation peak centered at ca. 0.78 V/RHE is visible for Pt/C catalyst. It is most probable, that the increased charge density on Pt increases the degree of π^* -back donation, and decreases the degree of charge transfer between 5 σ orbital of CO and Pt surface. Such effects can be responsible for changes in CO oxidation potential in the case of Pt/TiO₂/C sample.

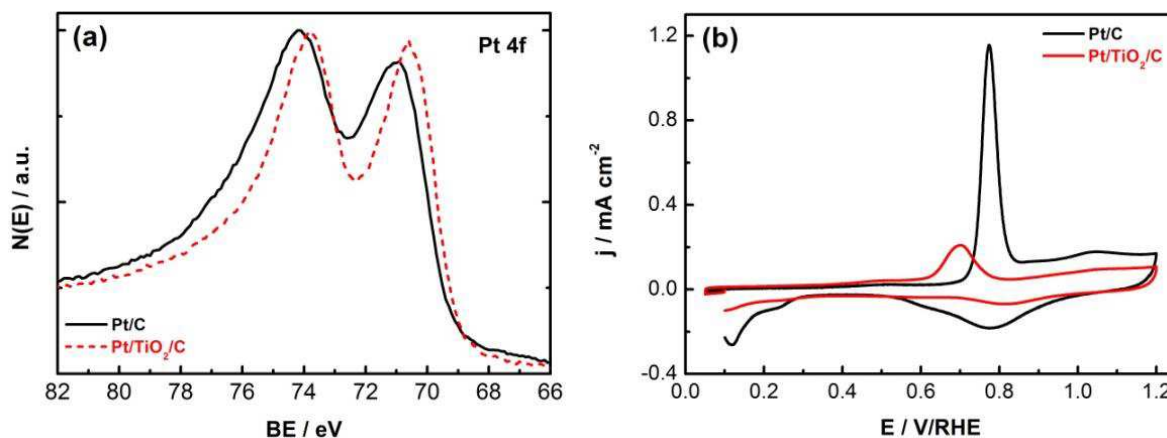


Figure 31. (a) XPS spectra of the Pt 4f region and (b) CO-stripping curves for Pt/C and Pt/TiO₂/C electrocatalysts.

3.1.7. Conclusions concerning the strong interaction between TiO₂/C composites and Pt nanoparticles

We synthesized platinum electrocatalysts by selectively depositing Pt nanoparticles onto the oxide sites of oxide-carbon composites containing different TiO₂ mass loading via UV irradiation. Oxide-carbon composites were prepared by in-situ sol-gel method. During the synthesis an ohmic carbon-oxide junction is generated explaining the high electronic conductivity of the composites.. Rotating disk electrode measurements moreover demonstrated that the Pt/TiO₂/C catalysts showed a better catalytic activity towards ORR than that of Pt/C catalyst. We believe that the high activity of Pt clusters deposited onto oxide sites can be attributed to the formation of an interfacial Pt-Ti nanoalloy. This will be further confirmed by studying Pt-Ti nanocatalysts. The formation of this interfacial Pt-Ti alloy is responsible for modifying the electronic properties of platinum. This is clearly shown from XPS and CO stripping experiments. Additionally, the higher catalytic activity is linked to a reduction of the noble metal content, which could benefit the rational design for low mass loading of Pt-based catalysts. Meanwhile, the stability of these catalysts under potential cycling was also investigated. It is clearly shown that the use of oxide-carbon composites leads to an increased cycling stability. This is due to the strong interaction between TiO₂ and platinum.

3.2. Carbon-based materials possessing different graphitization degrees as substrate for platinum nanoparticles.

This chapter is based on the publication

Spectroelectrochemical probing of the strong interaction between platinum nanoparticles and graphitic domains of carbon

Jiwei Ma, Aurélien Habrioux, Cláudia Morais, Adam Lewera, Walter Vogel, Ysmael Verde-

Gómez, Guadalupe Ramos-Sanchez, Perla B. Balbuena, and Nicolas Alonso-Vante

ACS Catal. 2013, 3, 1940-1950

<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cs4003222>

Reproduced by permission of ACS – American Chemical Society

Strong interaction between Pt nanoparticles and graphitic carbon in carbon-based substrates is demonstrated using electrochemical CO stripping experiments. It appears that π -system of graphitized carbon anchors platinum particles in a way that strongly modifies the electronic properties of the Pt valence band. The effects of graphitized carbon on platinum demonstrate the significant extent of the interaction between Pt and graphite, supported by the DFT calculation (collaboration with Prof. Perla B. Balbuena). We further focuses on clarifying the strong interaction existing between extended graphitic domains of ordered carbonaceous materials and platinum nanoparticles. This interaction results from the heterogeneous nucleation of platinum nanoparticles onto the carbon support. The metal clusters are chemically synthesized by using the carbonyl route. Two different carbon supports are used for comparison including home-made multi-walled carbon nanotubes (MWCNT-m) and classical Vulcan XC-72. Physicochemical properties of these supporting materials are described by Raman spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and X-ray diffraction (XRD). The effect of the strong interaction on the electronic properties of platinum nanoparticles is electrochemically probed by means of CO stripping experiments coupled with

in-situ Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). Results are correlated with changes of electron density on platinum as shown from XPS measurements. Finally, the stability of Pt/carbon catalysts under electrochemical potential cycling is correlated with graphitization degree of carbon-based substrates quantified by means of Raman spectroscopy.

3.2.1. Physicochemical characterization of carbon substrates (MWCNT-m, Vulcan XC-72)

Raman spectra recorded in the spectral region of 1000-1800 cm^{-1} with Vulcan XC-72 and MWCNT-m samples are presented in **Figure 32a**. Several overlapping bands can be observed. The D and D' bands respectively centered at ca. 1350 cm^{-1} and 1620 cm^{-1} are defect-induced ones. The well-known G-band is centered at ca. 1590 cm^{-1} . This band (corresponding to the E_{2g} symmetry) is of particular interest since it provides information about the in-plane vibration of sp^2 -bonded carbon atoms. In reason of the amazing intensity of the band centered at ca. 1500 cm^{-1} (band associated with the presence of amorphous sp^2 phase), it is evident that the graphitic structures of Vulcan XC-72 possess a high degree of interstitial disorder along the c-axis between the crystallite planes [31]. Additionally, this carbonaceous material contains more sp^3 -rich phases than MWCNT-m since the intensity of its 1200 cm^{-1} band is huge. Simulations of the two spectra were performed by using Lorentzian line shapes for D and G bands [31-33], and Gaussian ones for the D' band [32-34] as well as for bands centered at ca. 1200 cm^{-1} [31,35] and 1500 cm^{-1} [31]. For the fitting, the positions of D and G bands were set by taking into account the positions of 2D (ca. 2700 cm^{-1}) and D + G (ca. 2940 cm^{-1}) bands. The results of the best fits provided several parameters which are summarized in **Table 6**. The upward shift observed for the G-band of Vulcan XC-72, located at 1598 cm^{-1} , probably results from the higher degree of disorder of the corresponding sample. It is well-known that the G band of disordered materials is shifted

to higher Raman wave numbers than the G band of ordered ones [36]. This shift is responsible for a total overlapping of G and D' bands. As a result, the observed bands include both G and D' ones. The magnitude of the shift is directly related to the percentage of contribution of D' [37]. The disordered character of Vulcan XC-72 sample is in fair agreement with the observed D and G line widths of this sample. The decrease in both band widths is evidence for the increase of the ordering degree. All these conclusions are concomitant with the information obtained from XRD patterns of MWCNT-m and Vulcan XC-72 materials shown in **Figure 32b**. The morphology of the two carbon-based supports is very different, which is also reflected in their XRD patterns. The major carbon-002 Bragg peak profile (peak position and integral width) gives a mean wall thickness of 5.7 nm for the MWCNT-m, with 17 intercalated walls on average forming the nanotubes. In contrast, the broad carbon-002 peak of porous Vulcan XC-72 relates an average stack size around 1 nm, formed by 3 highly disordered graphitic layers. From the Raman spectra it is also possible to quantify the degree of graphitization of a carbonaceous material by evaluating the D to G band intensity ratio (I_D/I_G) ratio. This ratio is commonly used to quantify the amount of defects in the carbonaceous materials as well as their in-plane crystallite size (L_a). One of the relations describing the evolution of L_a with the integrated intensity ratio of G to D bands is the following one [38]:

$$L_a \text{ (nm)} = 2.4 \times 10^{-10} \lambda_{\text{laser}}^4 \frac{I_G}{I_D} \quad (43)$$

Where, λ_{laser} is the laser wavelength in nm.

From the L_a values, it can be deduced that Vulcan XC-72 has a lower in-plane crystallite size than MWCNT-m and does not possess extended graphitic domains. The width of the D-band observed with Vulcan XC-72 sample furthermore reflects a broad distribution of in-plane crystallite size. XPS spectra of the C1s region of MWCNT-m and Vulcan XC-72 have been recorded and are shown in **Figure 32c**. The C1s region has been fitted with three components:

at ca. 284 eV (elemental carbon), at ca. 286.5 eV (organic compounds from conducting glue, BE determined in a separate experiment) and at 289.5 eV (some species containing C-O bond). In conclusion both substrates contain a similar amount of oxygenated chemical groups grafted onto their surface.

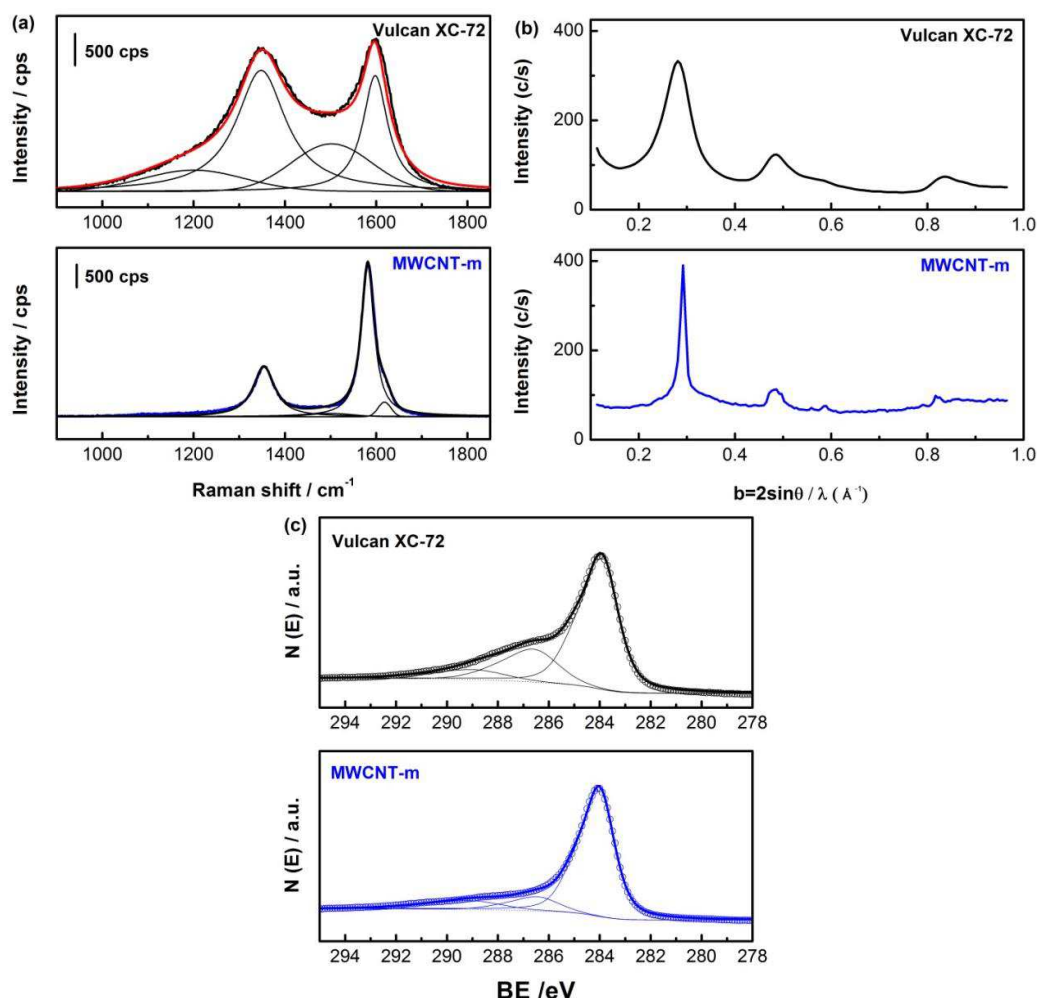


Figure 32. (a) Raman spectra, (b) XRD patterns, and (c) C 1s XPS of carbon substrates.

Table 6. Raman parameters obtained from spectra fitting. ν_D and ν_G respectively correspond to D and G bands positions. $\omega_{1/2D}$ and $\omega_{1/2G}$ respectively correspond to the full width at half maximum of D and G bands.

	Vulcan XC-72	MWCNT-m
$\nu_D(\text{cm}^{-1})$	1350	1354
$\omega_{1/2D}(\text{cm}^{-1})$	131	56
$\nu_G(\text{cm}^{-1})$	1598	1582
$\omega_{1/2G}(\text{cm}^{-1})$	66	34
I_D/I_G	2.1	0.5
$L_a(\text{nm})$	8	31.5

3.2.2. Physicochemical characterization of Pt/carbon (carbon= MWCNT-m and Vulcan XC-72) catalysts

Figure 33a shows the XRD patterns of platinum corrected by the carbon background produced by the MWCNT-m and Vulcan XC-72, respectively. The patterns clearly exhibit the Face-centered-cubic (fcc) symmetry with the first 5 Bragg peaks. These peaks have been fitted by overlapping symmetrical Lorentzian functions as shown by the solid lines in the figure. The integral line widths δb_{hkl} of the fit are shown in a Williamson-Hall graph in **Figure 33b** versus their peak positions b_{hkl} in a b-scale ($b = 2\sin\theta/\lambda$). Linear extrapolation of this graph to $b = 0$ (see dashed line in **Figure 33b**) leads to the mean crystallite size $\langle L \rangle = 1.64$ nm. Assuming a particle shape close to be spherical, this would correlate to a mean particle diameter $\langle D \rangle = 3/2 \langle L \rangle = 2.46$ nm. For the Pt/MWCNT-m catalyst the width of 5 lines does not deviate from a linear slope within their limits of error, which indicates a relatively ordered nano-lattice. The non-zero slope can be interpreted by some degree of internal strains.. For the Pt/Vulcan XC-72 catalyst only the three clearly visible Pt peaks: 111, 220 and 311 were shown in the Williamson-Hall plot due to severe overlap, limiting the accuracy of the weak Pt-200 and Pt-222 peaks. The crystallite size of the Vulcan XC-72 supported Pt catalyst is even smaller, with $\langle L \rangle = 1.20$ nm or $\langle D \rangle = 1.80$ nm. The higher graphitization degree of MWCNT-m, as revealed by Raman experiments, is probably responsible for slightly decreasing the number of nucleation sites that favors the formation of bigger platinum particles. This could be due to a higher effective surface energy responsible for increasing the free energy barrier. This does not favor the heterogeneous nucleation of particles.

TEM micrographs of Pt/Vulcan XC-72 and Pt/MWCNT-m are shown in **Figures 34a** and **c**. The corresponding particle-size distribution histograms are presented in the **Figures 34b** and **d**. We observed that the platinum nanoparticles are uniformly dispersed on the carbon

substrate. It can be clearly stated that the size distributions of both catalysts clearly overlap. The mean particle size for Pt/Vulcan XC-72 and Pt/MWCNT are respectively of 1.9 nm and 2.2 nm. The difference in the mean particle size is due to a slight broadening of the size distribution for Pt/MWCNT sample.

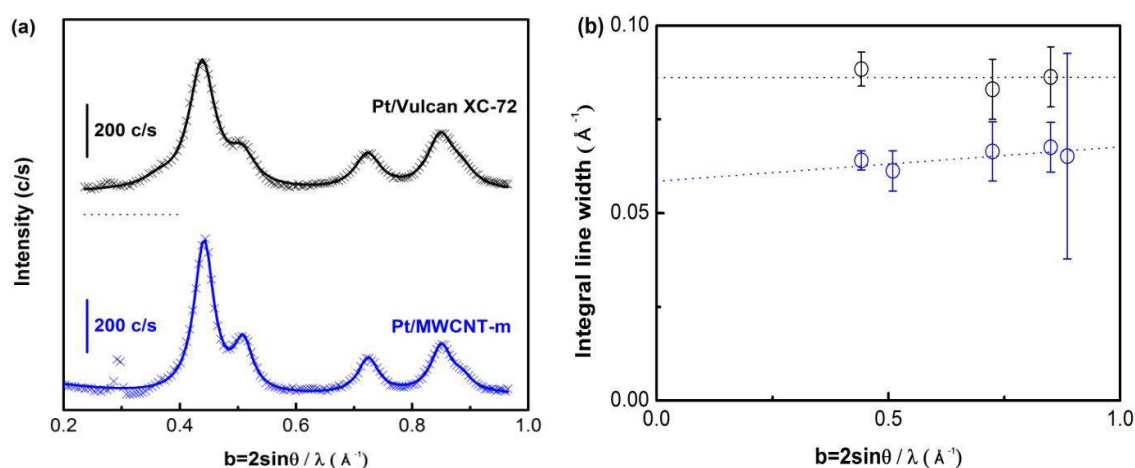


Figure 33. (a) XRD patterns of Pt/Vulcan XC-72 and Pt/MWCNT-m catalysts; (b) Williamson-Hall plots of the integral width extracted from the fitting.

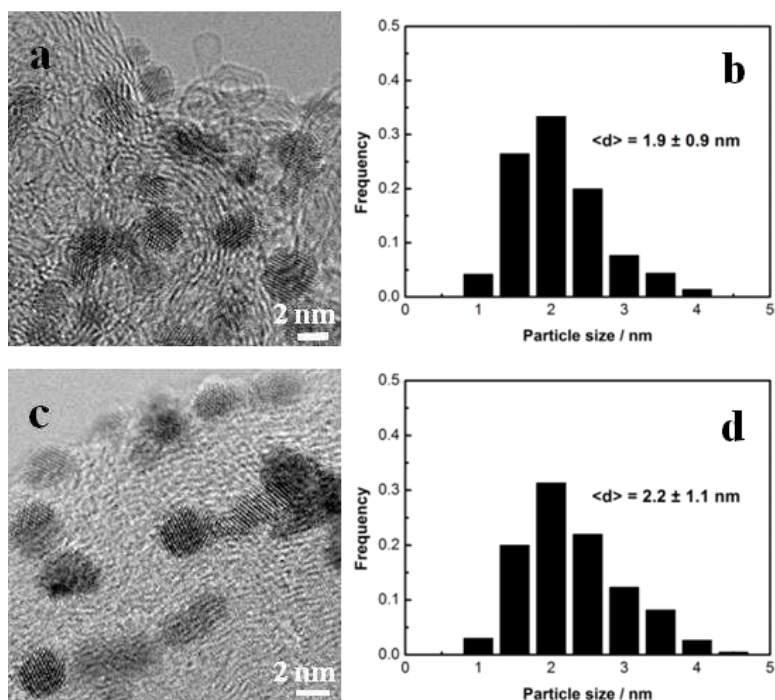


Figure 34. TEM images and corresponding size distribution histograms for (a) and (b) Pt/Vulcan XC-72, (c) and (d) Pt/MWCNT-m catalysts.

In order to characterize charge transfers occurring between carbon and platinum, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) experiments were carried out, **Figure 35**. The comparison of C1s signals between pure substrates and Pt-containing systems is presented in the **Table 5**. Pt 4f signals have been fitted with one doublet. Pt 4f_{7/2} peak parameters are presented in the **Table 7**. It can be seen, that in general, the C1s signal is slightly broader and downshifted in case of Vulcan XC-72 as compared to MWCNT-m. It is interesting to note, that Pt deposition causes the BE shift of C1s signal by ca. 30-40 meV towards lower values, which suggests a partial charge transfer from Pt to C, more pronounced in case of Pt/Vulcan XC-72. When compared with Pt 4f signal (see **Table 7**) it becomes clear that the charge transfer from Pt to C is more evident in case of Pt/Vulcan XC-72, thus leaving the Pt/MWCNT-m system with higher electron density on Pt as compared to Pt/Vulcan XC-72. Particularly the Pt/MWCNT-m system compared to Pt/Vulcan XC-72 shows ca. 210 meV down-shift of the BE of Pt 4f electrons. Though the resolution is 0.83 eV, the shift observed between the two signals is significant. It should actually be pointed out, that the resolution in general is the resolving power of any instrument. It is not correlated to accuracy of the energy scale. The data points were collected each 50 meV, so each signal (width ca. 5 eV) is composed of 100 data points. It is arguable, if better accuracy than 50 meV can be achieved when all the data points are fitted with synthetic line shape, but 210 meV BE shift is easily observed.

Table 7. Positions and full widths at half maximum (FWHM) of C1s peak for pure carbon substrates (MWCNT-m and Vulcan XC-72), and of C1s and Pt4f peaks for carbon substrates-supported platinum.

	C1s BE / eV	C1s FWHM	Pt4f _{7/2} BE / eV	Pt4f _{7/2} FWHM
MWCNT-m	284.03	1.41	-	-
Pt/MWCNT-m	284.00	1.46	70.75	1.89
Vulcan XC-72	283.94	1.55	-	-
Pt/Vulcan XC-72	283.90	1.56	70.96	1.99

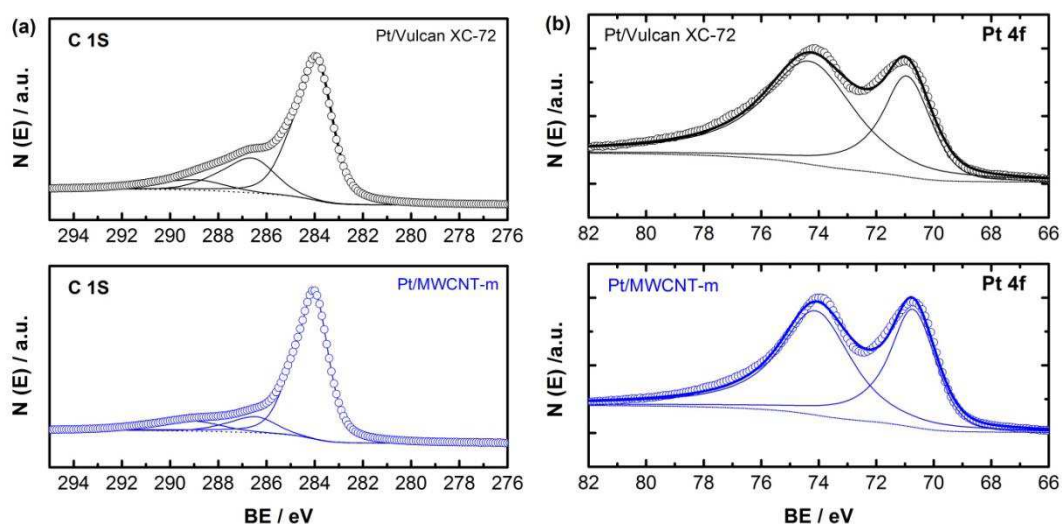


Figure 35. XPS spectra of (a) C 1s and (b) Pt 4f regions of Pt/Vulcan XC-72 and Pt/MWCNT-m catalysts.

3.2.3. Electrochemical probing of the substrate induced electron density on platinum

3.2.3.1. Voltammetric experiments

CO-stripping voltammograms recorded with different Pt/carbon (carbon = Vulcan XC-72 or MWCNT-m) catalysts synthesized by using the carbonyl route are shown in **Figure 36**. The main CO oxidation potential region ($0.60 \text{ V/RHE} < E < 0.90 \text{ V/RHE}$) is composed of two oxidation peaks. They are respectively located at ca. 0.68 V/RHE (peak I) and ca. 0.76 V/RHE (peak II). TEM experiments carried out with both samples (**Figures 34a** and **c**) show that no significant differences have been observed between Pt/MWCNT-m and Pt/Vulcan XC-72 samples in what concerns the agglomeration degree of Pt nanoparticles. Additionally, TEM experiments were also carried out using the catalytic inks. Results indicate that the adding of Nafion[®] (which acts as a surfactant molecule) allows for an increasing dispersion of particles [39]. In conclusion the agglomeration effect which could be responsible for peak I [40-43] can be ruled out as a source of peak multiplicity observed during CO-stripping experiments performed with Pt/MWCNT-m catalyst. It is furthermore difficult to consider a size effect to explain the obtained results. The observed slight difference in the size distributions, cf. **Figures 34b** and **d**, that concerns to ca. 10-15% of the particles cannot

explain the magnitude of the first peak observed during CO stripping experiment on MWCNT supported platinum nanoparticles catalyst. By taking into account the results obtained from Raman experiments, it can be stated that the first and second peak can be respectively attributed to the CO oxidation from platinum sites interacting with graphitized and disordered carbon structures [19]. The occurrence of the double peak and their relative magnitudes are just related to the ratio of disordered to ordered domains of the carbonaceous materials. As a consequence, the appearance of the double peak can be clearly related to different electron densities on platinum as revealed by the observed down-shift BE of Pt 4f electrons, cf. **Figure 35b**. This down-shift explains the increased catalytic oxidation of CO on Pt/MWCNT-m. The adsorption phenomenon of CO at the platinum surface is accompanied by back-donation of platinum d-orbital in $2\pi^*$ antibonding orbital of CO (Blyholder-Bagus back donation mechanism) [44,45]. This process is more pronounced on surface with higher electron density, as in the case of Pt/MWCNT-m in comparison to Pt/Vulcan XC-72. The increase of the electron density on platinum for Pt/MWCNT-m sample clearly results from the heterogeneous nucleation of platinum nanoparticles on a carbonaceous material possessing a high graphitization degree (see L_a values in **Table 4**). Certainly, the extended π -systems are responsible for the anchoring of particles [46] strongly modifying d-band properties of platinum, where the density of states (DOS) of the platinum atoms changes because of the strong interaction as a result of Pt-C hybridization supported by the DFT calculation (collaboration with Prof. Perla B. Balbuena).

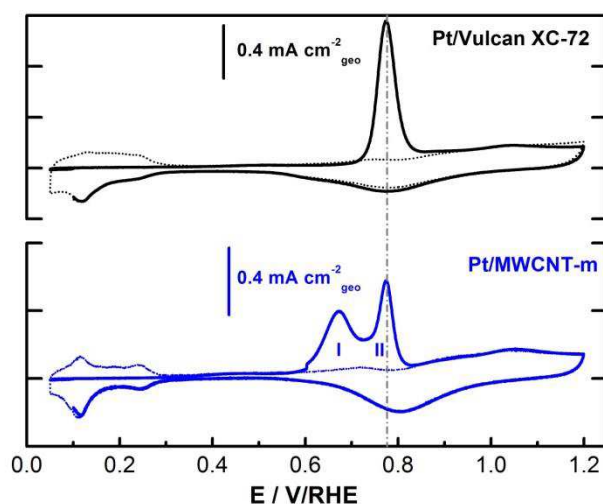


Figure 36. CO stripping curves for Pt supported onto carbon substrates in 0.5 M H₂SO₄ from 0.05 to 1.2 V/RHE with a scan rate of 5 mV s⁻¹.

On the basis of previously presented XRD measurements, it was shown that the non-zero slope depicted in the Williamson-Hall plot for Pt/MWCNT-m sample could be associated to some degree to the internal strains in the sample. These strains are probably the result of the strong Pt-C interaction [47] and are related to a crystal lattice contraction effect (isostatic strain). The contraction effect can be associated with an increase of d-orbitals overlapping resulting from an enhancement of d-d interactions between platinum atoms. This could be responsible for a movement of the d-band center away from the Fermi level. By taking into account the d-band dispersion theory developed by Dimakis et al. [48,49], the previous observations are in agreement with the increase of back-donation of platinum d-orbital to the $2\pi^*$ antibonding orbital of CO. The back donation of charge from Platinum to the CO $2\pi^*$ antibonding orbital is supported by DFT calculation. The adsorption energies of CO in the same cluster and the same position with and without graphite are -3.0 and -4.5 eV respectively, i.e., 1.5 eV weaker as a result of the interaction of the Pt cluster with highly graphitized substrate. The back donations to the $2\pi^*$ antibonding orbital in the free and supported cluster are 0.1 and 0.17 electrons respectively, which confirm that sites with higher charge density enhance CO oxidation. The enhancement of the charge density is only possible because of the interaction with the high graphitized support. A substrate with a higher charge

transfer from the Pt cluster to the C atoms is expected to produce lesser charge density on the Pt atoms and accordingly lesser back donation (collaboration with Prof. Perla B. Balbuena).

3.2.3.2 Probing of the strong interaction between platinum and highly ordered carbonaceous materials by means of FTIR experiments

Figure 37 shows the in-situ FTIR spectra obtained during CO oxidation on platinum nanoparticles supported on Vulcan XC-72 (**Figure 37a**) and on MWCNT-m (**Figure 37b**). The different spectra present two bands which are assigned, respectively, to the stretching of CO linearly bounded to Pt (CO_L) in the 2068-2070 cm^{-1} range, and to the CO_2 asymmetric stretching at 2343 cm^{-1} . As stated before, the principal interest of these experiments is the possibility to measure the frequency corresponding to the stretching of CO molecule adsorbed on the surface of platinum nanoparticles. An eventual shift in this band should here be correlated with the modification of the electron density of platinum nanoparticles resulting from their interaction with the support, as evidenced by XPS and DFT analyses. Indeed, it is well stated that the vibration frequency of CO strongly depends on the electronic properties of the adsorption site: an electronic influence of the support on the catalyst that increases the back donation of electrons from platinum to the CO antibonding orbitals should increase the CO vibration frequency [50].

In the present study, a shift on the CO band to higher frequencies is observed for Pt/MWCNT-m compared to Pt/Vulcan XC-72. The occurrence of the higher frequency mode of CO stretching band on the Pt/MWCNT-m catalyst ($\Delta = 9 \text{ cm}^{-1}$) indicating a weaker bounded state of CO on platinum nanoparticles sites is in good agreement with the XPS results and the CO-stripping curves. Indeed, the above described support effect changing the energy level of the catalysts and consequently the binding strength of CO_{ads} , changes thereby its oxidation potential.

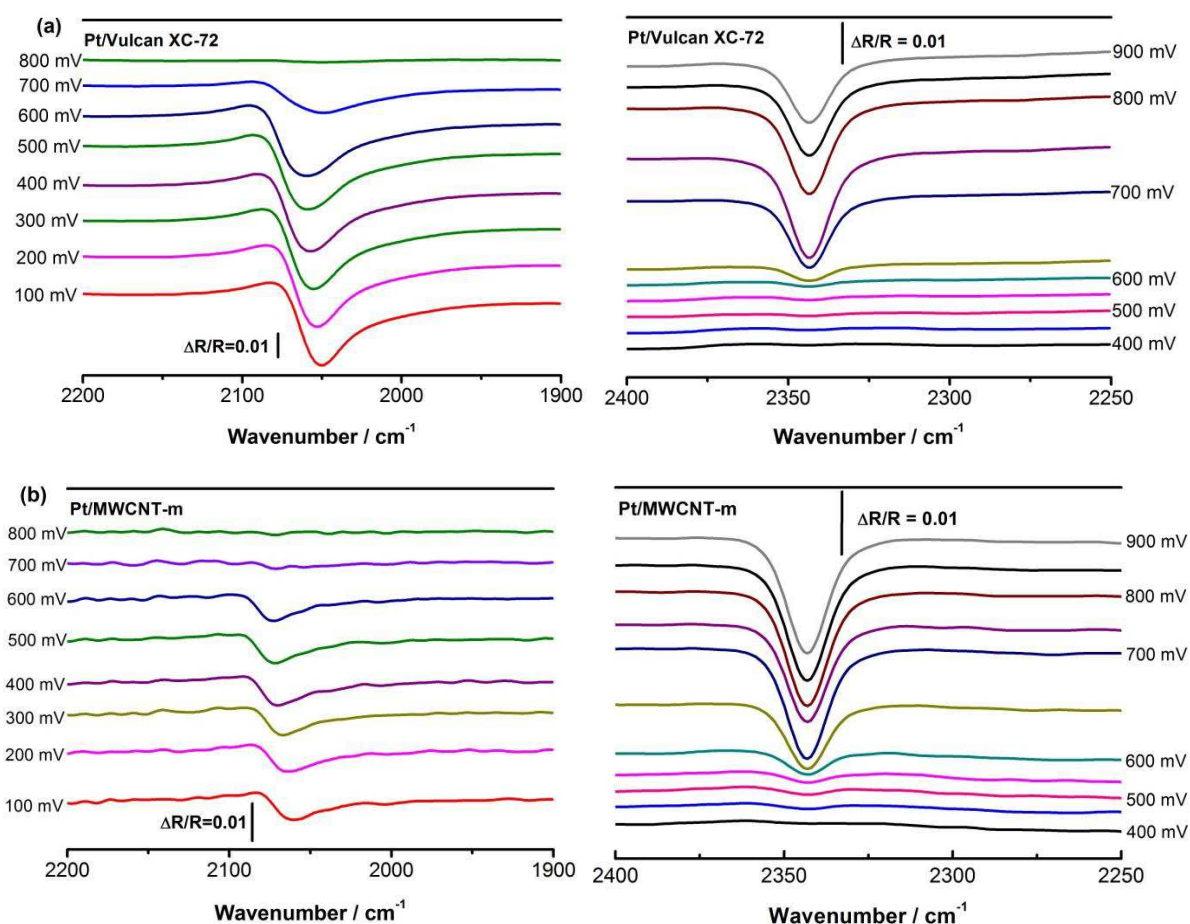


Figure 37. In-situ FTIR spectra obtained for (a) Pt/Vulcan XC-72 and (b) Pt/MWCNT-m catalysts during CO-stripping in 0.5 M H₂SO₄ electrolyte. The sample potentials are indicated. For the CO_L region (left figure), the reference potential was taken at 1 V/RHE corresponding to a CO free electrolyte. The CO₂ region (right figure, band at 2342 cm⁻¹) was calculated with the reference spectrum taken at 0.1 V/RHE where CO₂ is not yet formed.

The CO_L stretching band position is plotted in **Figure 38a** as function of the electrode potential for the two catalysts. It should be noted that a particular band shifts to higher frequencies with the increase of the potential at constant CO_{ad} coverage (Stark shift), and it also shifts in a continuous manner to lower frequencies as the coverage decreases. Indeed, as the number of adsorbed molecules decreases, the competition for the electrons of surface atoms also decreases so that there is more charge available to put into each adsorption site with the consequence that the C-O frequency decreases. The obtained band position shifts can therefore be explained by these two processes. Furthermore, at constant CO_{ad} coverage, before the beginning of the oxidation, the obtained slope (in cm⁻¹ V⁻¹) gives us an indication of the CO dipole-dipole interaction. It was previously shown that the infrared stretching

frequency increased with the increase of the particle size, while the Stark Tuning Rate (STR) slope strongly decreased [51]. In this study, the STR slope calculated from in-situ FTIR experiments was similar for the two catalysts. This clearly shows that the slight difference in the mean particle size does not affect the CO stripping process. Additionally, it is well-known that the STR slope can be controlled by the number of surface defects [52]. As a conclusion the first peak observed during CO stripping experiments cannot be related to a higher amount of surface defects responsible for increasing the ability of the catalytic surface to dissociate water and to form OH_{ads} species at defect sites at lower potentials. Thereafter, we can conclude that the difference in the CO_L band frequency obtained is explained by the electronic modification of the platinum nanoparticles.

Integrated CO and CO_2 IR bands intensities are plotted in **Figure 38b** as a function of the electrode potential for the two studied materials. It can be seen that the CO electro-oxidation to CO_2 starts at a lower potential in the Pt/MWCNT-m catalyst as compared with Pt/Vulcan XC-72 while the maximum of the CO_2 band intensity curve occurs at the same potential for the two materials. The negative shift in the oxidation peak potential and the highest C-O stretching frequency obtained for the Pt/MWCNT-m material indicate that the interaction between platinum and the support modifies its electronic properties in a favorable way as to increase the rate the oxidation of CO as well as tolerance improvement towards carbon monoxide.

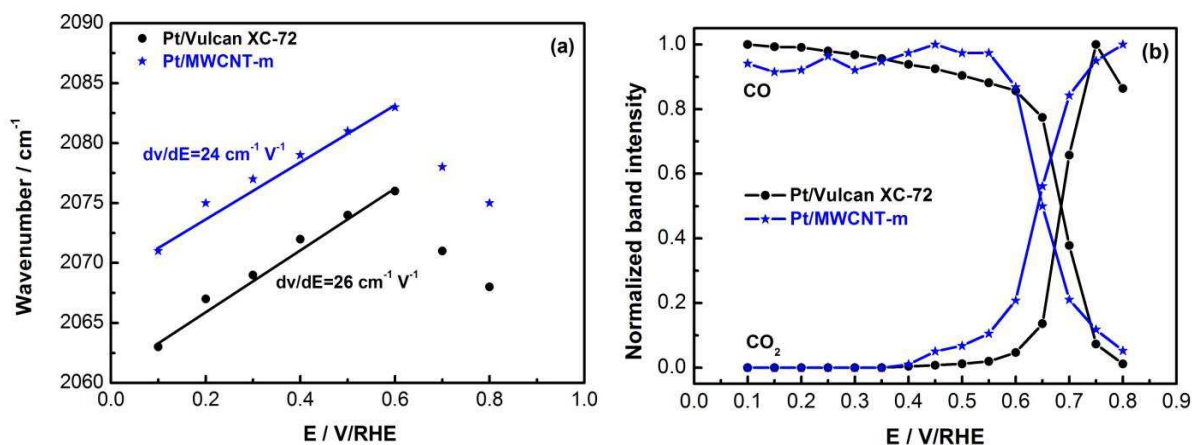


Figure 38. (a) Potential dependence of the C-O stretching wave-number for on-top CO_L for Pt/Vulcan XC-72 and Pt/MWCNT-m; (b) potential dependence of the normalized CO_L and CO₂ band intensities calculated from FTIR spectra.

3.2.4. Effect of the strong interaction between platinum and ordered carbonaceous materials on the stability of the catalyst under potential cycling

By simply looking at the amount of charge associated with H_{upd} region for each sample (**Figure 39a**), it can be stated that ESA of Pt/MWCNT-m is lower than ESA of Pt/Vulcan XC-72 sample. The lower ESA value for Pt/MWCNT-m sample is due to a lower mass metal loading as confirmed by TGA experiments (data not shown). It is actually of 16 wt.% for Pt/MWCNT-m sample leading to a ESA value of ca. 40 m²/g Pt, whereas it is of 19 wt.% for Pt/Vulcan XC-72 sample leading to an ESA value of ca. 44 m²/g Pt. However, this fact cannot be an argument to explain the observed differences of the CO stripping experiments. Moreover, after 3000 voltammetric cycles in the 0.05–1.2 V/RHE potential range, the Pt/MWCNT-m catalyst retains ca. 70% of its initial ESA. Under the same cycling conditions, Pt/Vulcan XC-72 catalyst only retains ca. 25% of its initial ESA, as shown in **Figure 39b**. A size effect cannot explain the obtained results as size distributions of the two samples clearly overlap (**Figure 34b** and **d**). Additionally, it is well known that particles supported on carbon-based materials possessing a high graphitization degree are highly subjected to agglomeration [53]. By taking into account the results obtained from Raman experiments, the MWCNT-m

sample possesses a higher graphitization degree than Vulcan XC-72. As a consequence, if this effect was the main contributor to ESA loss, this latter would be larger for Pt/MWCNT-m sample than for Pt/Vulcan XC-72 catalyst. Thereafter, the strong interaction between platinum nanoparticles and the extended graphitic domains is responsible for increasing the stability of the Pt/MWCNT-m catalyst under potential cycling. This strong interaction probably limits the agglomeration of platinum nanoparticles under potential cycling. Furthermore, it is well known that highly ordered graphitic carbons such as MWCNT-m are less subsequent to corrosion phenomenon than disordered carbonaceous materials such as Vulcan XC-72 [54]. The high corrosion resistance of MWCNT-m results in the high stability of the Pt/MWCNT-m catalyst. Indeed, the increased graphitized degree leads to an increased strength of π -sites (sp^2 -hybridized carbon) on the support that act as anchoring centers for platinum nanoparticles, thus strengthening the nanoparticles-support interaction [55].

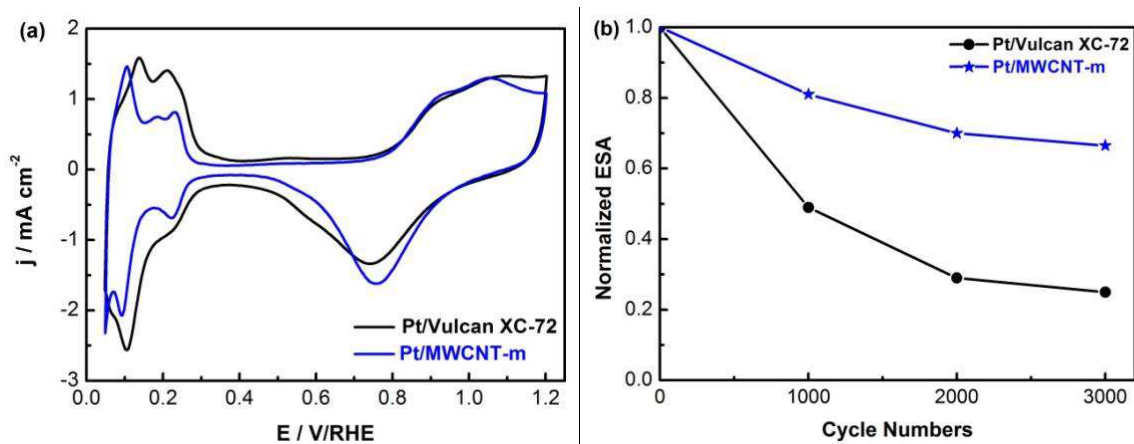


Figure 39. (a) cyclic voltammetry curves in 0.5 M H₂SO₄ from 0.05 to 1.2 V/RHE with a scan rate of 50 mV s⁻¹ and (b) Normalized ESA for Pt/Vulcan XC-72 and Pt/MWCNT-m catalysts.

3.2.5. Conclusions

Carbon based materials serve as a support for nanoparticles and may affect their performance in terms of kinetics of charge transfer in electrocatalysis. Owing to its ability to store electrons in the π - π network of graphitic domains of carbon, then the substrate may act as a mediator and stabilizer if coordinating bindings are created between the d orbitals of the metal active sites and the π - π network. This work provides evidence of a strong interaction between platinum and graphitic domains modifying the electronic properties of platinum nanoparticles whose heterogeneous nucleation occurred onto the carbon substrate. This was probed by means of CO stripping experiments coupled with in-situ Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). Changes in the electronic structure of platinum resulting from the interaction of platinum clusters with graphite and its effects on CO adsorption are supported by DFT calculations. The experimental and theoretical results correlate with observations done by XPS. This new interaction feature demonstrates an interesting ingredient that explains the enhanced stability of such platinum nanoparticles on in-plane graphitic domains.

3.3. Towards understanding the carbon-based substrates induced electronic modifications of platinum nanoparticles and deposition method effect

This chapter is based on the following publications

Functionalizing Effect of Increasingly Graphitic Carbon Supports on Carbon-Supported and TiO₂-Carbon Composite-Supported Pt Nanoparticles

Jiwei Ma, Aurélien Habrioux, Nadia Guignard, Nicolas Alonso-Vante

J. Phys. Chem. C 2012, 41, 21788-21794

<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp304947y>

Reproduced by permission of ACS – American Chemical Society

Induced electronic modification of Pt nanoparticles deposited onto graphitic domains of carbon materials by UV irradiation

Jiwei Ma, Aurélien Habrioux, Marcin Pisarek, Adam Lewera, Nicolas Alonso-Vante

Electrochem. Commun. 2013, 29, 12-16

<http://dx.doi.org/10.1016/j.elecom.2012.12.028>

Reproduced by permission of ELSEVIER

This part is dedicated to an insight for understanding of carbon-based substrates induced modifications of platinum nanoparticles and metal deposition method effect.

3.3.1. Carbon-based substrates induced modifications of platinum nanoparticles

Figure 40a firstly shows an overview of Raman spectra of various carbon-based materials. They were used as substrates supported Pt nanoparticles synthesized by carbonyl route, which were evaluated for the CO electrooxidation. In electrochemistry the use of this molecule in the process of the CO stripping to probe the electronic properties of well-oriented surfaces as well as materials in nanodivided form essentially based on Pt is commonplace [56,57] since the shape and the oxidation peaks of the adsorbed carbon monoxide reveal such interactions. Results obtained, in the Raman spectral region of 1000 to 1800 cm^{-1} with Vulcan XC-72, MWCNT, MWCNT-m and HOPG substrates are presented in **Figure 40a**. As previously mentioned, it is evident that, this spectral region shows several overlapping bands. The parameters characterizing all Raman modes for each sample are summarized in **Table 8**. The D and D' bands are not visible in the HOPG sample. It is clear from this figure that graphitic structure of both Vulcan XC-72 and MWCNT possess a high degree of interstitial disorder along the c-axis between the crystallite planes [31]. This can be deduced from the intensity of the band centered at ca. 1500 cm^{-1} , which actually reaches an amazing magnitude for these two samples. Additionally, these two materials contain more sp^3 rich phases than the other ones since the intensity of their 1200 cm^{-1} band is huge. I_D/I_G ratio allows evaluating the degree of graphitization of a carbonaceous material. This ratio is commonly used both to quantify the amount of defects in the carbon-based materials and the in-plane crystallite size (L_a). From L_a values, calculated for all investigated samples, it can be deduced that both Vulcan XC-72 and MWCNT samples have a low crystallite size and do not possess extended graphitic domains. Conversely, it can be deduced that MWCNT-m possesses larger in-plane crystallites. For the HOPG sample, the in-plane crystallite size tends towards infinite.

Figure 40b secondly shows special features concerning the CO-stripping voltammograms realized on various platinum-supported nanocatalysts. These characteristics clearly point out the different ways to obtain a CO-tolerant Pt catalyst by analyzing the platinum interaction with a reliable substrate (Vulcan XC-72, MWCNT, MWCNT-m and HOPG). As shown in **Figure 40b**, the classical interaction between platinum and carbon black (Pt supported onto glassy carbon: Pt/GC) leads to a CO oxidation peak located at 0.78-0.80 V/RHE. CO stripping voltammograms realized with Pt/carbon (carbon = Vulcan XC-72, MWCNT, MWCNT-m and HOPG) electrocatalysts synthesized by carbonyl-way are respectively shown in **Figure 40b**. The results contrasted in these figures, the main CO oxidation potential region ($0.60 \text{ V/RHE} < E < 0.94 \text{ V/RHE}$) can be in fact described taking into account two different interactions sites between platinum and the carbon supports. This oxidation region features two successive CO oxidation peaks. The first one (I) is located at ca. 0.67–0.68 V/RHE and the second one (II) is settled at ca. 0.76–0.78 V/RHE. The comparison between the voltammograms in **Figure 40b**, it is clear that the first and second peak can be attributed to CO oxidation at platinum sites respectively interacting with graphitized and disordered carbon structures.

This finding is strongly supported by Raman experiments, a correlation between the in-plane crystallite size of the carbon supports and the oxidation charge of CO stripping wave could be made. It seems that the ratio of the area (A_I) of peak I located at 0.67–0.68 V/RHE to the total area ($A_T=A_I+A_{II}$) of peak I located at 0.67–0.68 V/RHE and peak II located at 0.76–0.77 V/RHE, A_I/A_T , is clearly dependent on the graphitization degree of the carbon support. This data can be rationalized by correlating the oxidation of the probe molecule with the in-plane crystallite size, L_a , of the various carbons, see **Table 8**.

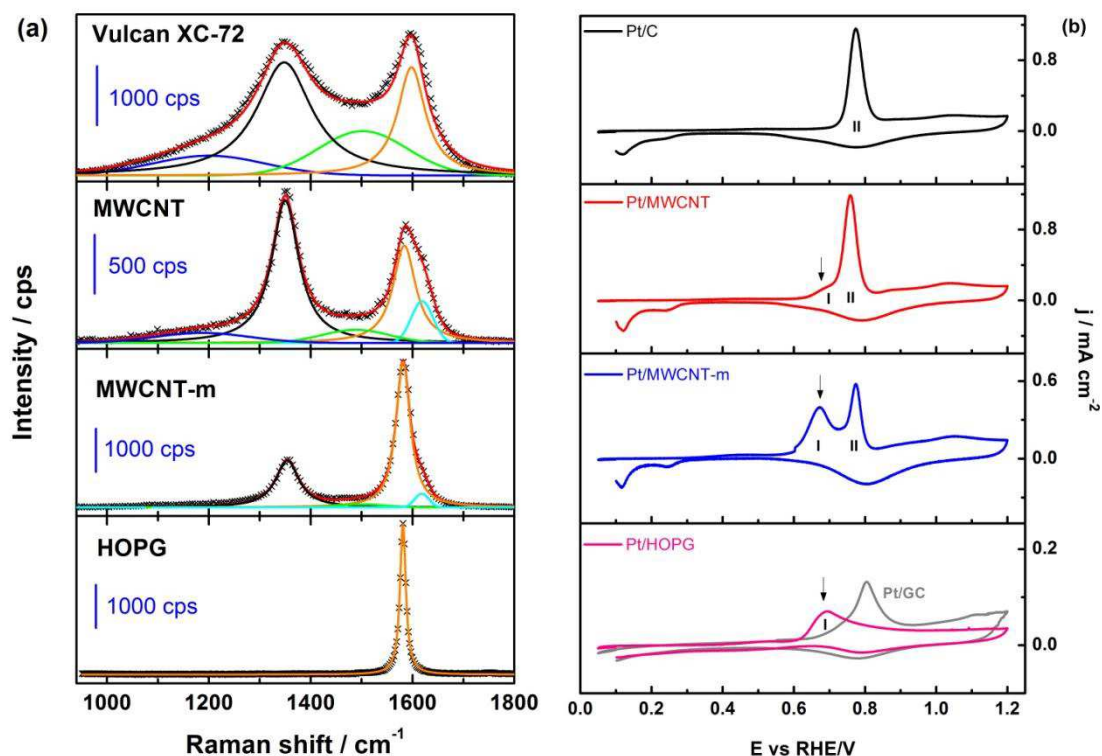


Figure 40. Raman spectra of Vulcan XC-72, MWCNT, MWCNT-m and HOPG; and CO-stripping on catalysts for Pt/Vulcan XC-72, Pt/MWCNT, Pt/MWCNT-m, Pt/HOPG and Pt/GC.

Table 8. Raman parameters obtained after curve fitting for all the investigated samples, and comparison of A_I/A_T area ratio from CO-stripping with the L_a .

	Vulcan XC-72	MWCNT	MWCNT-m	HOPG
$\nu_D (\text{cm}^{-1})$	1350	1353	1354	N/A
$\omega_{1/2D} (\text{cm}^{-1})$	131	65	56	N/A
$\nu_G (\text{cm}^{-1})$	1598	1584	1582	1581
$\omega_{1/2G} (\text{cm}^{-1})$	66	54	34	14
I_D/I_G	2.1	1.7	0.5	N/A
$L_a (\text{nm})$	8	9.6	31.5	∞
A_I/A_T	0	0.13	0.6	1

3.3.2. Metal deposition method effect

It is interesting to note that a strong interaction can also occur between carbonaceous substrates and platinum nanoparticles induced by UV-irradiation onto the graphitic domains. We further focused on the exploration of such interactions between metal and graphitic domains of carbon materials such as Vulcan XC-72 and MWCNT. This part shows that the strength of the interaction can be modulated by tuning the deposition method and the physicochemical properties of the substrate.

From the registered Pt 4f XPS spectra, it becomes evident that electronic properties of Pt differ significantly, when different synthetic routes are used (see **Figure 41a** and **d**, **Table 9**). From the deconvolution procedure the emission Pt4f peak of Pt photodeposited on Vulcan XC-72 can be fitted with the Pt 4f_{7/2} component having BE equal to 70.6 eV. The BE associated to Pt 4f_{7/2} signal for Pt/Vulcan XC-72 prepared by the carbonyl route is equal to 70.97 eV, and is higher by ca. 370 meV (**Figure 41a**). Similar effects are observed by replacing Vulcan XC-72 with MWCNT (**Figure 41d**). Such differences in Pt 4f BE suggest a local increase of the electron density on Pt, when Pt is photodeposited on carbon-based supports. The slight decrease in Pt 4f BE has already been reported for Pt deposited on anatase [20], which confirms these findings and the increased electron density in similar systems is considered as the source of the strong metal-substrate interaction (SMSI)'s enhancement of catalytic activity [20,21], and also consistent with an increase of CO-tolerance.

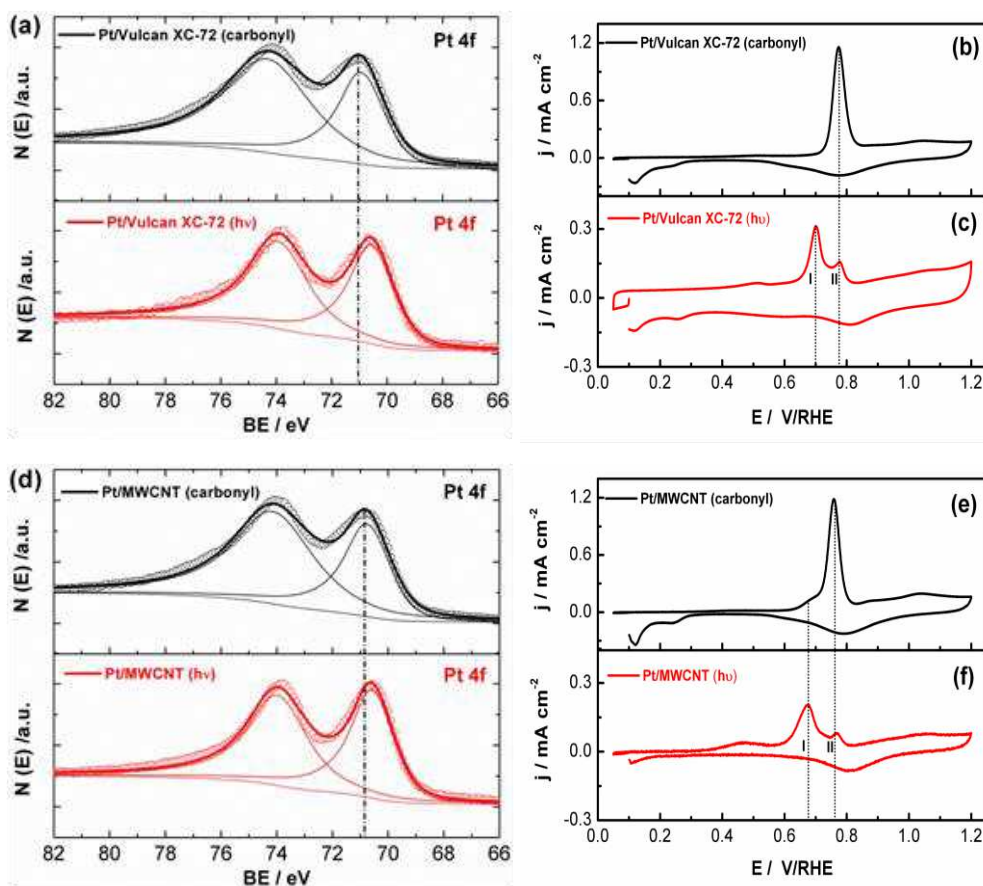
Figures 41b, c, e and **f** show typical features of the CO-stripping voltammograms on various platinum catalysts supported on carbon-based materials (Vulcan XC-72 and MWCNT). The CO that oxidizes in the potential interval of 0.6 V < E < 0.8 V/RHE, shows two well-defined peaks for UV-prepared samples. Relative intensities of these two peaks seem highly correlated both with the deposition way of platinum nanoparticles and the degree of

graphitization of the carbon support [19]. Voltammograms obtained by using carbon supported platinum nanoparticles synthesized by carbonyl route as catalysts are shown in **Figures 41b** and **e**. For platinum particles synthesized by carbonyl way and deposited onto Vulcan XC-72 (**Figure 41b**), a single CO oxidation peak centered at ca. 0.78 V/RHE is visible, whereas on MWCNT support a similar oxidation peak is observed together with a shoulder located at ca. 0.68 V/RHE (**Figure 41e**). This difference can be attributed to the slightly higher graphitization degree of MWCNT that consequently leads to a special interaction between the graphitized domains and the metallic particles [19]. In the case of photodeposited Pt onto carbonaceous supports, we observed two successive CO oxidation peaks. The first one is centered at ca. 0.68 V/RHE and corresponds to CO oxidation at platinum sites interacting with highly ordered graphitic domains of the carbonaceous materials [19,58]. A similar phenomenon was reported on agglomerated particles [40-43]. To better understand both effects, namely, the strong interaction between Pt nanoparticles and graphitic domains of carbon-based support and the effect of Pt nanoparticles agglomeration on the magnitude of the first CO oxidation peak, we investigated samples prepared by the photo-deposition process using different irradiation times (90 min and 180 min). The photo-irradiation time was fixed at 90 min in order to avoid the agglomeration phenomenon. CO stripping voltammograms recorded with Pt nanoparticles synthesized by photodeposition route upon different irradiation times (90 and 180 min) are shown **Figures 42a** and **b**. Experiments have been carried out using both Vulcan XC-72 and MWCNT as substrates. As can be seen from TEM images insert in **Figures 42a** and **b**, photodeposited Pt nanoparticles obtained with an irradiation time of 90 min are non-agglomerated. From **Figures 42a** and **b**, two CO oxidation peaks respectively centered at 0.68 V/RHE (peak I) and 0.78 V/RHE (peak II) are observed for Pt nanoparticles obtained with an irradiation time of 90 min. This implies that the first CO oxidation peak (peak I) is partially due to the strong interaction between

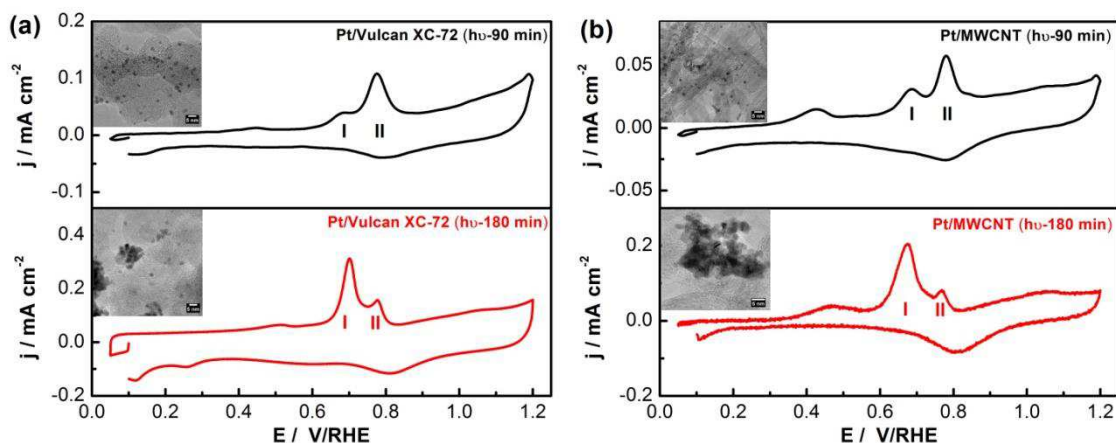
platinum nanoparticles and graphitic domains of the carbon support. In fact, it is an evidence for a nearly selective heterogeneous nucleation of platinum nanoparticles onto graphitic domains of carbonaceous materials. However, the relative intensity of CO oxidation peaks is not the same for CO stripping voltammograms recorded with Pt nanoparticles synthesized by using different photo-irradiation times (90 min and 180 min), as shown in **Figures 42a** and **b**. Consequently, it is mostly probable that peak I originates both from strong interaction between platinum nanoparticles and graphitic domains as well as from agglomeration effect. The second peak, centered at ca. 0.78 V/RHE can be associated to CO oxidation at platinum sites interacting with disordered carbon structures [19]. As a consequence, it is concluded that the photodeposition process enables a selective deposition of platinum particles on highly ordered graphitic domains of carbonaceous materials. By comparing results obtained from XPS experiments with voltammetric ones, it appears that the negative shift of the CO oxidation potential can be correlated with the increased charge density on platinum that favors the degree of π^* -back donation, decreasing thus the degree of charge transfer between 5σ orbital of CO and Pt surface, as observed on photodeposited samples.

Table 9. Pt 4f_{7/2} band energy peak position and FWHM from XPS spectra.

	BE / eV	FWHM		BE / eV	FWHM
Pt/XC-72 (carbonyl)	70.97	1.99	Pt/MWCNT (carbonyl)	70.79	1.94
Pt/XC-72 (hv)	70.60	1.90	Pt/MWCNT (hv)	70.61	1.84



Figures 41. (a) and (d) for XPS spectra of the Pt 4f region; (b), (c), (e) and (f) for CO-stripping in 0.5 M H₂SO₄ at 25 °C with 5 mV s⁻¹ for Pt-based electrocatalysts. (Note: hv means that particles have been photodeposited. Carbonyl means that platinum nanoparticles were synthesized by carbonyl chemical route.)



Figures 42. (a) and (b) CO-stripping in 0.5 M H₂SO₄ at 25 °C with 5 mV s⁻¹ for Pt-based electrocatalysts prepared by UV-irradiation for 90 min and 180 min. (Inset: TEM images of photodeposited Pt nanoparticles onto carbon-based substrates.)

In summary, various carbon-supported platinum nanoparticle catalysts were synthesized. The electronic properties of the catalysts were investigated using XPS and the carbon monoxide as a molecular probe. Different ways to modify the catalytic behavior of platinum towards CO oxidation were presented, and discussed. Based on the study of electrocatalytic activity towards CO oxidation, a new insight concerning the metal-carbon interaction was obtained. This new interaction feature also clearly shows that intimate and strong interaction between platinum and graphitic domains of carbon can be realized by photon irradiation in the UV-domain. Summing up, the catalytic activity and tolerance of platinum nanoparticles can be tailored by conveniently choosing both adequate supporting material and reliable synthesis route. The properties of substrates as well as the deposition way used to create metal-support interaction should lay foundation for future synthesizing CO tolerant platinum-based catalysts.

Résumé du chapitre et Conclusions

Ce chapitre présente les effets électrochimiques des modifications électroniques de nanoparticules de platine induites par le matériau support. Ces modifications résultent d'une interaction forte entre les nanoparticules de platine et les supports carbonés ou composites étudiés. De plus, ces interactions sont observées lorsque la nucléation hétérogène des nanoparticules de platine a lieu. Différentes voies de synthèse (photodéposition, voie carbonyle) permettant la nucléation hétérogène des nanoparticules de platine sont utilisées. La modification électronique des particules de platine est sondée en réalisant des expériences visant à oxyder une monocouche de CO adsorbée (« CO stripping »). Les résultats obtenus pour chaque catalyseur sont à la fois corrélés avec les propriétés physico-chimiques du support utilisé et à l'évaluation de la densité électronique sur platine obtenue par spectroscopie de photoélectrons X.

Les résultats obtenus montrent que, lorsque les particules de platine sont déposées sur des supports carbonés par voie carbonyle, la force de l'interaction entre le support et les nanoparticules de platine est directement reliée au degré de graphitisation du support carboné qui peut être quantifié en utilisant la spectroscopie Raman et en calculant la grandeur, la taille de cristallite dans le plan graphitique L_a . Cette interaction forte implique une augmentation de la densité électronique sur platine. Cette modification électronique du platine résulte de l'ancrage des particules de platine sur les systèmes π -conjugués des domaines graphitiques étendus menant à une hybridation Pt-C. Cette modification électronique des particules de platine implique une réduction de la force de la liaison Pt-CO (modification de l'intensité de la rétro-donation entre les orbitales d du platine et les orbitales $2\pi^*$ de la molécule de CO) augmentant ainsi la tolérance du catalyseur vis-à-vis de la molécule de CO. Cette interaction forte est aussi responsable d'une augmentation de la stabilité des catalyseurs sous cyclage en potentiel.

Une interaction forte peut-être également obtenue en photodéposant des nanoparticules de Pt sur des supports carbonés présentant de nombreux défauts. L'illumination de ces supports par un rayonnement UV permet de réaliser des séparations de charge locales autorisant la réduction d'un précurseur de platine. De plus, il semblerait que la photodéposition favorise le dépôt de particule de platine sur les domaines graphitiques des matériaux carbonés. Il est possible que l'adsorption du précurseur de platine soit favorisée sur les domaines carbonés présentant un système π -conjugué étendu. L'interaction forte entre les matériaux carbonés et les particules de platine entraîne également dans ce cas une augmentation de la densité électronique sur platine s'accompagnant encore une fois d'une augmentation de tolérance du catalyseur vis-à-vis du CO.

Le même type d'interaction forte peut-être produite en photodéposant des nanoparticules de platine sur des supports composites (TiO_2 -carbone). La conductivité électronique élevée de ces matériaux est liée à un contact ohmique entre le TiO_2 et le carbone généré lors de la synthèse du matériau. Les investigations microscopiques réalisées sur les catalyseurs Pt/ TiO_2 /carbone montrent que le processus de photodépôt est sélectif et induit la formation de particules de platine sur les sites oxydes lorsque le carbone Vulcan est utilisé comme matériau carboné. Ces observations sont corroborées par l'étude de la forme des voltammogrammes obtenus lors de l'oxydation d'une monocouche de CO préalablement adsorbée sous contrôle de potentiel (« CO stripping »). L'interaction forte obtenue entre le composite et les nanoparticules de platine entraîne une augmentation de densité électronique sur le platine engendrant une augmentation de la tolérance des catalyseurs Pt/ TiO_2 /C synthétisés vis-à-vis de la molécule de CO. Cette interaction forte est très probablement liée à la formation d'un alliage (Pt-Ti) à l'interface Pt- TiO_2 . Les catalyseurs Pt/ TiO_2 /C présentent de plus une stabilité accrue sous cyclage en potentiel. Cette augmentation de stabilité est liée à « l'absence » de contact entre le platine et le carbone, ce qui permet de réduire notablement la cinétique

d'oxydation du carbone en CO_2 . De plus, l'interaction forte Pt- TiO_2 permet de limiter les phénomènes d'agglomération de particules par effet de potentiel. Les catalyseurs Pt/ TiO_2 /C présentent également une activité vis-à-vis de la réduction du dioxygène dépendante de la quantité de TiO_2 incorporée dans le matériau composite. La meilleure activité est obtenue pour un matériau composite comportant 5% en masse de TiO_2 . Notons que l'ensemble des matériaux Pt/ TiO_2 /C étudiés présentent une activité catalytique supérieure à celle du matériau Pt/C vis-à-vis de la réaction de réduction du dioxygène. Il est alors évident que pour obtenir la même activité catalytique que celle obtenue avec un matériau Pt/C, il est possible de diminuer la quantité de platine.

En conclusion, l'activité des nanoparticules de platine peut être modulée par la force de l'interaction avec le matériau support utilisé. Cette interaction est gouvernée non-seulement par les propriétés physico-chimiques du substrat mais aussi par la méthode de synthèse des nanoparticules de platine.

References:

1. Antolini E (2009) Carbon supports for low-temperature fuel cell catalysts. *Appl Catal B* 88 (1–2):1-24
2. Antolini E (2012) Graphene as a new carbon support for low-temperature fuel cell catalysts. *Appl Catal B* 123–124 (0):52-68
3. Sharma S, Pollet BG (2012) Support materials for PEMFC and DMFC electrocatalysts-A review. *J Power Sources* 208 (0):96-119
4. Fabish TJ, Hair ML (1977) The dependence of the work function of carbon black on surface acidity. *J Colloid Interface Sci* 62 (1):16-23
5. Kathiravan A, Renganathan R (2009) Photosensitization of colloidal TiO₂ nanoparticles with phycocyanin pigment. *J Colloid Interface Sci* 335 (2):196-202
6. Sykes ECH, Williams FJ, Tikhov MS, Lambert RM (2002) Nucleation, Growth, Sintering, Mobility, and Adsorption Properties of Small Gold Particles on Polycrystalline Titania. *J Phys Chem B* 106 (21):5390-5394
7. Einaga H, Harada M (2005) Photochemical Preparation of Poly(N-vinyl-2-pyrrolidone)-Stabilized Platinum Colloids and Their Deposition on Titanium Dioxide. *Langmuir* 21 (6):2578-2584
8. Harada M, Einaga H (2006) Formation Mechanism of Pt Particles by Photoreduction of Pt Ions in Polymer Solutions. *Langmuir* 22 (5):2371-2377
9. Ma J, Habrioux A, Pisarek M, Lewera A, Alonso-Vante N (2013) Induced electronic modification of Pt nanoparticles deposited onto graphitic domains of carbon materials by UV irradiation. *Electrochem Commun* 29 (0):12-16
10. Grivin VP, Khmelinski IV, Plyusnin VF (1990) Intermediates in the photoreduction of PtCl₆²⁻ in methanol. *J Photochem Photobiol A* 51 (3):379-389
11. Grivin VP, Khmelinski IV, Plyusnin VF (1991) Primary photochemical processes of the PtCl₆²⁻ complex in alcohols. *J Photochem Photobiol A* 59 (2):153-161
12. Grivin VP, Khmelinski IV, Plyusnin VF, Blinov II, Balashev KP (1990) Photochemistry of the PtCl₆²⁻ complex in methanol solution. *J Photochem Photobiol A* 51 (2):167-178
13. Mohamed RM (2009) Characterization and catalytic properties of nano-sized Pt metal catalyst on TiO₂-SiO₂ synthesized by photo-assisted deposition and impregnation methods. *J Mater Process Tech* 209 (1):577-583
14. Timperman L, Alonso-Vante N (2011) Oxide Substrate Effect Toward Electrocatalytic Enhancement of Platinum and Ruthenium–Selenium Catalysts. *Electrocatalysis* 2 (3):181-191

15. Ruiz Camacho B, Morais C, Valenzuela MA, Alonso-Vante N (2013) Enhancing oxygen reduction reaction activity and stability of platinum via oxide-carbon composites. *Catal Today* 202 (0):36-43
16. Shim J, Lee C-R, Lee H-K, Lee J-S, Cairns EJ (2001) Electrochemical characteristics of Pt-WO₃/C and Pt-TiO₂/C electrocatalysts in a polymer electrolyte fuel cell. *J Power Sources* 102 (1-2):172-177
17. Schmidt TJ, Gasteiger HA, Stab GD, Urban PM, Kolb DM, Behm RJ (1998) Characterization of high-surface area electrocatalysts using a rotating disk electrode configuration. *J Electrochem Soc* 145 (7):2354-2358
18. Ma J, Habrioux A, Gago AS, Alonso-Vante N (2013) Towards Understanding the Essential Role Played by the Platinum-Support Interaction on Electrocatalytic Activity. *ECS Trans* 2013, 45 (21):25-33
19. Ma J, Habrioux A, Guignard N, Alonso-Vante N (2012) Functionalizing Effect of Increasingly Graphitic Carbon Supports on Carbon-Supported and TiO₂-Carbon Composite-Supported Pt Nanoparticles. *J Phys Chem C* 116 (41):21788-21794
20. Lewera A, Timperman L, Roguska A, Alonso-Vante N (2011) Metal-Support Interactions between Nanosized Pt and Metal Oxides (WO₃ and TiO₂) Studied Using X-ray Photoelectron Spectroscopy. *J Phys Chem C* 115 (41):20153-20159
21. Timperman L, Lewera A, Vogel W, Alonso-Vante N (2010) Nanostructured platinum becomes alloyed at oxide-composite substrate. *Electrochem Commun* 12 (12):1772-1775
22. Marković NM, Adžić RR, Cahan BD, Yeager EB (1994) Structural effects in electrocatalysis: oxygen reduction on platinum low index single-crystal surfaces in perchloric acid solutions. *J Electroanal Chem* 377 (1-2):249-259
23. Stamenkovic VR, Mun BS, Arenz M, Mayrhofer KJJ, Lucas CA, Wang GF, Ross PN, Markovic NM (2007) Trends in electrocatalysis on extended and nanoscale Pt-bimetallic alloy surfaces. *Nat Mater* 6 (3):241-247
24. Sun SH, Murray CB, Weller D, Folks L, Moser A (2000) Monodisperse FePt nanoparticles and ferromagnetic FePt nanocrystal superlattices. *Science* 287 (5460):1989-1992
25. Koh S, Leisch J, Toney MF, Strasser P (2007) Structure-Activity-Stability Relationships of Pt-Co Alloy Electrocatalysts in Gas-Diffusion Electrode Layers. *J Phys Chem C* 111 (9):3744-3752

26. Yang H, Vogel W, Lamy C, Alonso-Vante N (2004) Structure and Electrocatalytic Activity of Carbon-Supported Pt–Ni Alloy Nanoparticles Toward the Oxygen Reduction Reaction. *J Phys Chem B* 108 (30):11024-11034
27. Yamazaki H, Kamimizu S, Hara K, Sakamoto K (2003) Structure analysis of W(001)2×1–O surface at room and liquid nitrogen temperatures. *Surf Sci* 538 (3):L505-L510
28. Ruban A, Hammer B, Stoltze P, Skriver HL, Nørskov JK (1997) Surface electronic structure and reactivity of transition and noble metals. *J Mol Catal-Chem* 115 (3):421-429
29. Timperman L, Feng YJ, Vogel W, Alonso-Vante N (2010) Substrate effect on oxygen reduction electrocatalysis. *Electrochim Acta* 55 (26):7558-7563
30. Ma J, Habrioux A, Pisarek M, Lewera A, Alonso-Vante N (2013) Induced electronic modification of Pt nanoparticles deposited onto graphitic domains of carbon materials by UV irradiation. *Electrochem Commun* 29 (0):12-16
31. Jawhari T, Roid A, Casado J (1995) Raman spectroscopic characterization of some commercially available carbon black materials. *Carbon* 33 (11):1561-1565
32. Antunes EF, Lobo AO, Corat EJ, Trava-Airoldi VJ, Martin AA, Veríssimo C (2006) Comparative study of first- and second-order Raman spectra of MWCNT at visible and infrared laser excitation. *Carbon* 44 (11):2202-2211
33. Castillejos E, Bachiller-Baeza B, Pérez-Cadenas M, Gallegos-Suarez E, Rodríguez-Ramos I, Guerrero-Ruiz A, Tamargo-Martinez K, Martinez-Alonso A, Tascón JMD (2012) Structural and surface modifications of carbon nanotubes when submitted to high temperature annealing treatments. *J Alloy Compd* 536, Supplement 1 (0):S460-S463
34. Mennella V, Monaco G, Colangeli L, Bussoletti E (1995) Raman spectra of carbon-based materials excited at 1064 nm. *Carbon* 33 (2):115-121
35. Tang XM, Weber J, Mikhailov SN, Müller C, Hänni W, Hintermann HE (1995) Structure stability of hydrogenated amorphous carbon film during thermal annealing. *J Non-Cryst Solids* 185 (1–2):145-150
36. Cuesta A, Dhamelincourt P, Laureyns J, Martínez-Alonso A, Tascón JMD (1994) Raman microprobe studies on carbon materials. *Carbon* 32 (8):1523-1532
37. Vidano R, Fischbach DB (1978) New Lines in the Raman Spectra of Carbons and Graphite. *J Am Ceram Soc* 61 (1-2):13-17
38. Cancado LG, Takai K, Enoki T, Endo M, Kim YA, Mizusaki H, Jorio A, Coelho LN, Magalhaes-Paniago R, Pimenta MA (2006) General equation for the determination of the crystallite size L_{a} of nanographite by Raman spectroscopy. *Appl Phys Lett* 88 (16):163106

39. He D, Cheng K, Li H, Peng T, Xu F, Mu S, Pan M (2012) Highly Active Platinum Nanoparticles on Graphene Nanosheets with a Significant Improvement in Stability and CO Tolerance. *Langmuir* 28 (8):3979-3986
40. López-Cudero A, Solla-Gullón J, Herrero E, Aldaz A, Feliu JM (2010) CO electrooxidation on carbon supported platinum nanoparticles: Effect of aggregation. *J Electroanal Chem* 644 (2):117-126
41. Maillard F, Savinova ER, Stimming U (2007) CO monolayer oxidation on Pt nanoparticles: Further insights into the particle size effects. *J Electroanal Chem* 599 (2):221-232
42. Maillard F, Schreier S, Hanzlik M, Savinova ER, Weinkauff S, Stimming U (2005) Influence of particle agglomeration on the catalytic activity of carbon-supported Pt nanoparticles in CO monolayer oxidation. *Phys Chem Chem Phys* 7 (2):385-393
43. Arenz M, Mayrhofer KJJ, Stamenkovic V, Blizanac BB, Tomoyuki T, Ross PN, Markovic NM (2005) The Effect of the Particle Size on the Kinetics of CO Electrooxidation on High Surface Area Pt Catalysts. *J Am Chem Soc* 127 (18):6819-6829
44. Blyholder G (1964) Molecular Orbital View of Chemisorbed Carbon Monoxide. *J Phys Chem* 68 (10):2772-2777
45. Bagus PS, Pacchioni G (1992) The contribution of metal sp electrons to the chemisorption of CO: theoretical studies of CO on Li, Na, and Cu. *Surf Sci* 278 (3):427-436
46. Kondo T, Iwasaki Y, Honma Y, Takagi Y, Okada S, Nakamura J (2009) Formation of nonbonding π electronic states of graphite due to Pt-C hybridization. *Phys Rev B* 80 (23):233408
47. Oh J, Kondo T, Hatake D, Iwasaki Y, Honma Y, Suda Y, Sekiba D, Kudo H, Nakamura J (2009) Significant Reduction in Adsorption Energy of CO on Platinum Clusters on Graphite. *J Phys Chem Lett* 1 (2):463-466
48. Dimakis N, Cowan M, Hanson G, Smotkin ES (2009) Attraction–Repulsion Mechanism for Carbon Monoxide Adsorption on Platinum and Platinum–Ruthenium Alloys. *J Phys Chem C* 113 (43):18730-18739
49. Dimakis N, Iddir H, Díaz-Morales RR, Liu R, Bunker G, Chung E-H, Smotkin ES (2005) A Band Dispersion Mechanism for Pt Alloy Compositional Tuning of Linear Bound CO Stretching Frequencies. *J Phys Chem B* 109 (5):1839-1848
50. Savinova ER, Hahn F, Alonso-Vante N (2009) The assessment of nanocrystalline surface defects on real versus model catalysts probed via vibrational spectroscopy of adsorbed CO. *Surf Sci* 603 (10–12):1892-1899

51. Rice C, Tong, Oldfield E, Wieckowski A, Hahn F, Gloaguen F, Léger J-M, Lamy C (2000) In Situ Infrared Study of Carbon Monoxide Adsorbed onto Commercial Fuel-Cell-Grade Carbon-Supported Platinum Nanoparticles: Correlation with ^{13}C NMR Results. *J Phys Chem B* 104 (24):5803-5807
52. Stamenkovic V, Chou KC, Somorjai GA, Ross PN, Markovic NM (2004) Vibrational Properties of CO at the Pt(111)–Solution Interface: the Anomalous Stark-Tuning Slope. *J Phys Chem B* 109 (2):678-680
53. Galeano C, Meier JC, Peinecke V, Bongard H, Katsounaros I, Topalov AA, Lu A, Mayrhofer KJJ, Schüth F (2012) Toward Highly Stable Electrocatalysts via Nanoparticle Pore Confinement. *J Am Chem Soc* 134 (50): 20457-20465
54. Fang H-T, Liu C-G, Liu C, Li F, Liu M, Cheng H-M (2004) Purification of Single-Wall Carbon Nanotubes by Electrochemical Oxidation. *Chem Mater* 16 (26):5744-5750
55. Coloma F, Sepulveda-Escribano A, Fierro JLG, Rodriguez-Reinoso F (1994) Preparation of Platinum Supported on Pregraphitized Carbon Blacks. *Langmuir* 10 (3):750-755
56. Urchaga P, Baranton S, Coutanceau C, Jerkiewicz G (2011) Electro-oxidation of COchem on Pt Nanosurfaces: Solution of the Peak Multiplicity Puzzle. *Langmuir* 28 (7):3658-3663
57. Gasteiger HA, Markovic N, Ross PN, Cairns EJ (1994) CO Electrooxidation on Well-Characterized Pt-Ru Alloys. *J Phys Chem* 98 (2):617-625
58. Rodríguez-Manzo JA, Banhart F, Terrones M, Terrones H, Grobert N, Ajayan PM, Sumpter BG, Meunier V, Wang M, Bando Y, Golberg D (2009) Heterojunctions between metals and carbon nanotubes as ultimate nanocontacts. *Proc Natl Acad Sci* 106 (12):4591-4595

Chapitre IV

Activité et tolérance des électrocatalyseurs de platine modifié par un second élément: Métal de transition et/or Chalcogènes

(Activity and tolerance of Pt nanoparticles modified by a second element)

The direct liquid fuel cell application needs the development of highly active catalysts towards ORR. Additionally, the operation in an organic environment requires electrocatalysts which are tolerant towards small organics such as methanol or formic acid. Then the efforts have been devoted to the development of electrocatalysts capable of remaining active in the presence of small organics. The use of Pt-M nanoalloys (where M is a transition metal) as catalysts allows to obtain a better tolerance to fuel crossover phenomenon and a significantly higher ORR activity than Pt nanocatalysts. However they still suffer from a non-neglected performance loss in a direct liquid fuel cell application. Different materials have been proposed in order to solve the problem concerning the ORR activity loss in an organic environment. Among these materials, it can be noticed that chalcogenides modified platinum nanoparticles display a pronounced improvement of the tolerance towards small organics (and especially towards methanol) associated with a considerably high ORR activity.

In this chapter, the activity and tolerance of modified Pt-based catalysts are investigated and compared to the activity and tolerance of classical Pt/C electrocatalyst. The investigated materials are bimetallic Pt-Ti nanoparticles and selenium modified platinum nanoparticles. The aim of the present study is to answer the following question: How the modification of platinum with a second element does affect its ORR activity and tolerance?

To answer the question, a part of this chapter will be dedicated to the existing correlation between the structural properties of Pt-Ti nanomaterials and their electrocatalytic activity towards ORR. Structural properties of these materials will be tuned up by performing post-

synthesis heat treatments at different temperatures. A second part of this chapter will be devoted to the study of the effect of surface modification of platinum nanoparticles by selenium on their electrocatalytic behavior. The Se covering rate on platinum nanoparticles will be varied and will be correlated with the activity of the material towards ORR as well as with its tolerance towards to methanol.

4.1. Pt_xTi_y/C nanoalloy electrocatalyst

This chapter is based on the publication

Correlation between surface chemical composition with catalytic activity and selectivity of organic-solvent synthesized Pt-Ti nanoparticles

Jiwei Ma, Aurélien Habrioux, Toshihiro Miyao, Katsuyoshi Kakinuma, Junji Inukai,

Masahiro Watanabe, Nicolas Alonso-Vante

J. Mater. Chem. A. 2013, 1, 8798-8804

<http://dx.doi.org/10.1039/C3TA11499F>

Reproduced by permission of RSC – Royal Society of Chemistry

In this study, we report on the synthesis of Pt_xTi_y (with a nominal stoichiometry of x:y = 3:1) nanoparticles supported onto carbon (Vulcan XC-72). A new modified and simple organic solution synthesis method to prepare Pt-Ti nanomaterials is presented. It consists in synthesizing Pt-Ti nanoparticles by carbonyl chemical route using THF as solvent. A post-synthesis heat treatment is then applied to form Pt-Ti bimetallic nanoparticles. The prepared electrocatalysts were extensively studied by different physicochemical techniques. The effect of heating temperature on particle size distribution, electronic properties of Ti and Pt atoms, particle chemical composition and particle crystallographic structure were pointed out. It was shown that the post synthesis treatment is responsible for tuning the crystallographic structure, the size and the electronic properties of Pt-Ti nanoparticles. The electrocatalytic activity towards ORR and the methanol tolerance of the synthesized electrocatalysts were finally investigated and compared with a commercial Johnson Matthey Pt/C electrocatalyst. Catalytic performances of prepared nanomaterials were fully correlated with their physicochemical properties.

4.1.1. Physical characterization

STEM experiments were carried out in order to examine both size distribution and composition of synthesized nanoparticles. The corresponding STEM images and size distribution histogram of Pt-Ti/C catalysts are shown in **Figure 43**. It can be clearly established that nanoparticles are well dispersed on the carbon matrix for most of the samples. For as-prepared Pt-Ti/C sample in **Figure 43a**, it is shown that the Pt NPs are still covered by organics from the synthesis. Then a post-synthesis heat treatment is required to eliminate the organic layer. When the heating temperature is fixed at 875 °C, few agglomerates with tens of nanometers were observed (inset in **Figure 43g**) though isolated particles are inferior to 3 nm in size. When the heating temperature is ranging from 300 °C to 500 °C (**Figures 43c and e**), we observed that Pt-Ti NPs are distributed homogeneously and uniformly with an average size of about 2 nm. Investigations carried out did not allow observing some degree of agglomeration in these two samples.

The element-mapping EDX images show that for the pristine and 300 °C heated samples, a heterogeneous distribution of Ti and Pt elements can be brought to light (**Figures 44a and b**) in isolated nanoparticles. It can clearly be seen that most of the platinum and Ti atoms are separated for pristine sample. It seems that the heat treatment favors the formation of clusters containing both Ti and Pt atoms. Actually, the distribution of each element in a single isolated nanoparticle seems to be more homogeneous when the heating temperature reached 500 °C (**Figure 44c**). This probably indicates the formation of an alloyed fraction. For higher heating temperature (i.e. 875 °C), it is clear from **Figure 44d** that Ti and Pt elements are homogeneously distributed in agglomerated nano-clusters. This could be attributed to the formation of agglomerated clusters presenting a higher alloyed fraction whose formation is possibly induced by an increased diffusion of Ti atoms into Pt clusters. Summing up, it is

clear that the structure of synthesized nanoparticles clearly evolves as a function of applied post-synthesis heating temperature.

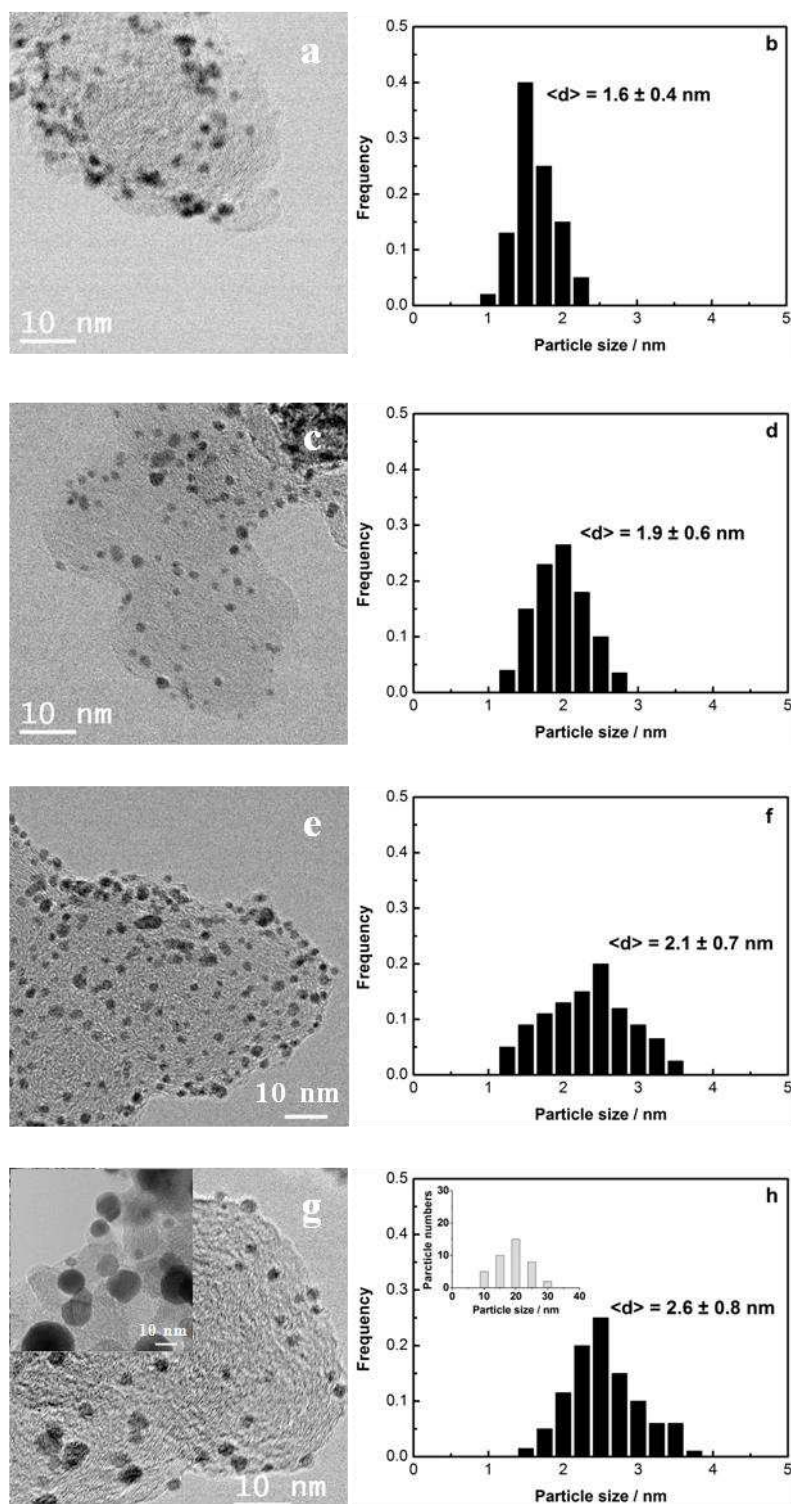


Figure 43. TEM images and corresponding size distribution histograms for particles composing Pt-Ti/C electrocatalysts, (a) and (b) for as-prepared and heat-treated (c) and (d) at 300 °C, (e) and (f) at 500 °C, (g) and (h) at 875 °C, respectively.

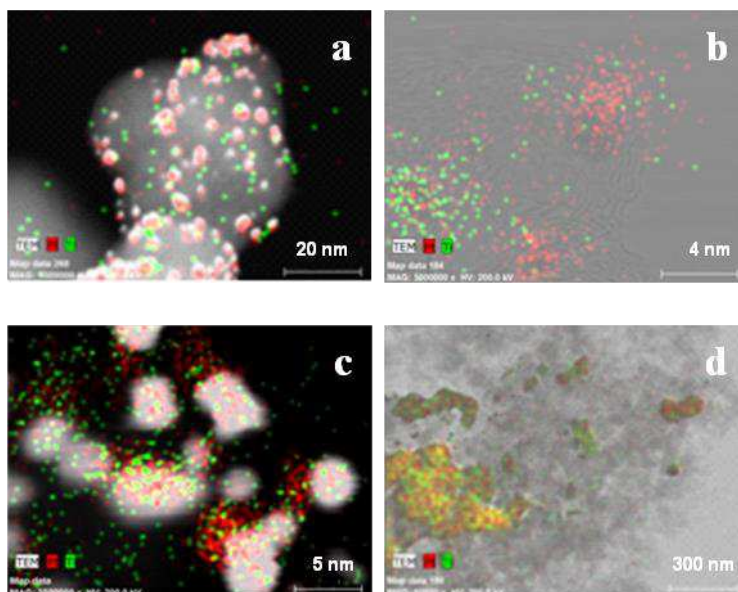


Figure 44. STEM images coupled with element mapping EDX (red for Pt, green for Ti element) of Pt-Ti/C electrocatalysts (a) as-prepared and heat-treated at (b) 300 °C, (c) 500 °C, (d) 875 °C.

According to the phase diagram [1], Ti is soluble in Pt at high temperature and low concentration of Ti. After heat treatment, we can see a peak shift to higher angles for PtTi/C heat treated samples as shown in **Figure 45**. After annealing at 300 °C, 500 °C and 875 °C in N₂ for 2 hours the lattice constant decreases to 3.914, 3.913 and 3.907 Å, respectively. The literature value for the ordered Pt₃Ti (Cu₃Au-type) phase is 3.906 Å [2]. This means that Pt₃Ti alloy phase could be formed at 875 °C during the annealing of the pristine sample [3]. A likely model of the catalyst is a formation of a Ti-based layer on top of the primary Pt particles surface. Annealing induces diffusion of part of Ti atoms into Pt clusters, supported by the element-mapping STEM experiments. Alloy formation would be substantially assisted by thermally induced repeated coalescence of Ti-covered primary Pt particles, leading to the stable PtTi compound. Moreover the shape of diffraction peaks clearly show that samples heated at 875 °C exhibits a multimodal coherent domains size distribution with the smallest particles having a mean size in the nanometer scale and agglomerates having a size of a few tens of nanometers. This is due to the agglomeration effect engendered by the heat-treatment. Again, this observation is greatly supported by STEM experiments.

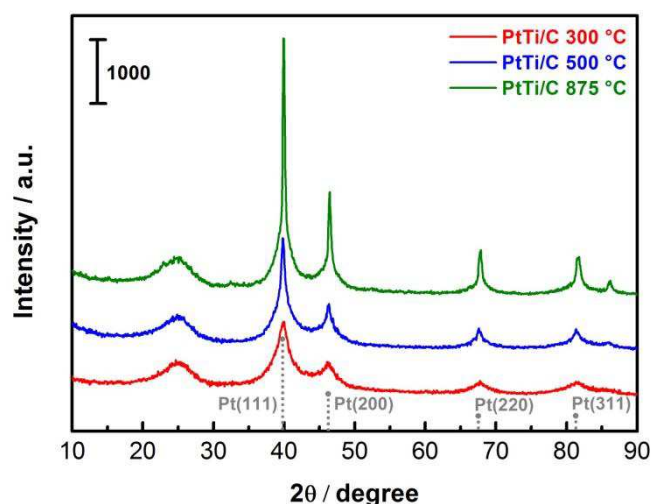


Figure 45. XRD patterns for Pt-Ti/C electrocatalysts heat-treated at 300 °C, 500 °C and 875 °C, respectively.

In order to investigate the evolution of Ti and Pt electronic properties in synthesized nanostructures, XPS experiments were carried out. High resolution spectra of Pt 4f and Ti 2p signals were recorded. Registered Pt 4f spectra were fitted with one “f” doublet, using Gaussian-Lorentzian line shape. For the simulations, the peak area of 4f_{7/2} and 4f_{5/2} components was fixed to a ratio of 8.89:6.97, with a theoretical spin-orbit splitting of 3.33 eV. Binding energy (BE) of Pt 4f_{7/2} component was determined from the fit, summarized in **Table 10**. In **Figure 46a**, the registered spectrum can be fitted with Pt 4f_{7/2} component having BE equal to 71.55 eV for pristine sample as well as for Pt/C (JM) (used as reference). For samples heated at 300 °C, 500 °C and 875 °C, this signal is located at 71.37 eV, 71.20 eV and 71.15 eV, respectively. That means that for Pt-Ti nanostructures synthesized at room temperature, the Pt 4f signal was observed at a binding energy higher by ca. 180, 350 and 400 meV, in comparison with samples heated at 300 °C, 500 °C and 875 °C, respectively. As a consequence, it becomes evident that post-synthesis heat treatment is responsible for the electronic properties modification of Pt in Pt-Ti nanostructures. The observed negative shift for Pt 4f_{7/2} clearly indicates that the heating procedure is responsible for altering the electron density in d-orbitals of Pt and consequently its d-band center position. Such d-band center

position downshift has been previously noted in other systems such as in the case of Pt/TiO₂/C [4,5]. This is of interest since it is well-known that Pt d-band center position can be correlated to O₂ adsorption strength [6], which can be responsible for increasing or decreasing its catalytic activity towards ORR.

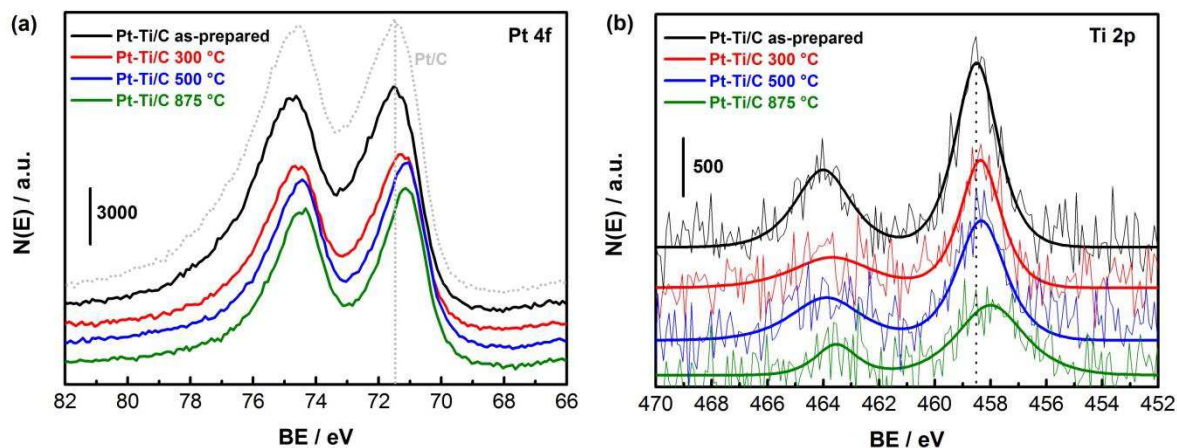


Figure 46. XPS spectra of the Pt 4f region and Ti 2p region registered for Pt-Ti/C electrocatalysts as-prepared and heat-treated at 300 °C, 500 °C, 875 °C, respectively.

Figure 46b shows the Ti 2p XPS signals recorded for all synthesized Pt-Ti/C samples, the obtained values are summarized in **Table 10**. The Ti 2p signal is split into two peaks centered at ca. 458.5 eV and 464 eV. These are the characteristics of 2p_{3/2} and 2p_{1/2} spin doublet of Ti⁴⁺, which is consistent with the formation of TiO₂. For the pristine sample and the sample heat treated at 300 °C, the distribution of Pt and Ti atoms are separated and their distribution is quite heterogeneous. That is strongly supported by STEM experiments. Thus, for these two samples, it is most probable that the formation of a PtTi nanoalloy does not occur. The material is mostly composed of platinum nanoparticles decorated with TiO₂ clusters. As the heat treatment temperature increases up to 875 °C, it can be seen from **Figure 46b** that the electron density on Ti also increases. This is consistent with the removal of oxygen atoms from TiO₂ to form TiO_{2-x} [7,8]. Moreover, the shouldering phenomenon of Ti 2p_{3/2} observed at ca. 456 eV is consistent with the formation of intermetallic Ti [2]. As a conclusion for samples heated

at 500 °C and 875 °C there is formation of a Pt-Ti nanoalloyed fraction decorated with TiO_{2-x} clusters. This conclusion is fairly in agreement with the model proposed by Beard et al.[2] concerning the formation of the strong metal substrate interaction for dispersed Pt on TiO_2 powder. Additionally, as BE of both signal (Pt 4f and Ti 2p) shifts towards lower BE, a charge transfer (from Ti to Pt) cannot explain the observed BE shifts. To explain the observed BE shifts in those systems, we have to assume an alloy formation leading to lattice strains which leads to the observed BE shifts [4,9]. It can additionally be noticed that the post-synthesis heat treatment is responsible for changing the intensity of the Ti 2p signal. This phenomenon is particularly enhanced for Pt-Ti system heated at 875 °C.

Table 10. Positions and full widths at half maximum (FWHM) of Pt4f and Ti2p peaks for carbon-supported Pt-Ti electrocatalysts.

	Pt4f _{7/2} BE / eV	Pt4f _{7/2} FWHM	Ti2p _{3/2} BE / eV	Ti2p _{3/2} FWHM
Pt-Ti/C as-prepared	71.55	0.91	458.50	0.92
Pt-Ti/C 300 °C	71.37	0.85	458.36	0.99
Pt-Ti/C 500 °C	71.20	0.82	458.30	1.14
Pt-Ti/C 875 °C	71.15	0.76	458.00	1.42

4.1.2. Electrochemistry

The electrocatalytic properties of the synthesized nanocatalysts were investigated using cyclic voltammetry (CV) and hydrodynamic RDE techniques. **Figure 47a** shows CV curves of the investigated electrocatalysts in the potential range varying from 0.05 to 1.2 V/RHE. The CV curves exhibit two distinctive potential regions associated with hydrogen adsorption/desorption process between 0.05 and 0.4 V/RHE, and with Pt oxidation beyond 0.7 V/RHE, where H_{upd} refers to the under-potential deposited hydrogen. Platinum

electrochemical surface area values, calculated from H_{upd} region, obtained with Pt-Ti/C heated at 300 °C (1.25 cm²) and 500 °C (1.5 cm²) were found to be 105% and 125% of the ESA of commercial Pt/C catalyst (1.2 cm²). Pt-Ti/C heated at 875 °C exhibited a small ESA (ca. 0.22 cm²) which is mainly due to the large agglomerated cluster in the sample. This is strongly supported by STEM analysis. The ORR polarization curves obtained with the investigated samples are shown in **Figure 47b**. It can remarkably be seen that Pt-Ti/C treated at 500 °C exhibited a high electrocatalytic activity towards ORR in acidic medium since the half-wave potential is ca. 0.87 V/RHE and is largely higher than what can be obtained (ca. 0.84 V/RHE) with the commercial Pt/C electrocatalyst. The mass and specific activities at 0.9 V/RHE of all the investigated catalysts are reported in **Figures 47c** and **d**. The Pt-Ti/C heated at 500 °C produced a mass activity 2-fold higher than that of the commercial Pt/C electrocatalyst, whereas Pt-Ti/C heated at 300 °C displayed a similar mass activity to Pt/C. In contrast, Pt-Ti/C heated at 875 °C showed the lowest mass activity because of the large aggregates formation. These results are concomitant to STEM experiments. For a better understanding of the observed differences in ORR curves, we normalized the kinetic current against the ESA of the electrocatalysts (**Figure 47d**). Interestingly, the specific activity of each Pt-Ti sample was higher than that obtained with commercial Pt/C catalyst. In fact, the Pt-Ti/C heat-treated at 300 °C, 500 °C and 875 °C showed specific surface activities of 1.4-fold, 2-fold and 3.8-fold higher than that of Pt/C, demonstrating the enhanced ORR kinetics on the surface of the heat-treated Pt-Ti/C samples. This difference in ORR activity, which is consistent with that observed on Pt/TiO₂/C electrocatalysts [10], most likely arises from the electronic modification of Pt generated by the post-synthesis heat treatment leading to the formation of a surface alloy which probably becomes more ordered as the heat-treatment temperature increases. This latter could contribute to the favorable adsorption of O₂ molecule at platinum surfaces [11]. The mechanism leading to the catalytic enhancement of platinum by alloying

with a 3d transition metal has been extensively studied. In our case it is possible that the presence of titanium is responsible for modifying the coverage of oxygenated species at the catalyst surface. It is in fact well-known that in these kinds of alloys, transition metals are capable of acting as adsorption sites for oxygenated species [7]. Additionally, the formation of an alloyed fraction may lead to an optimal d-band vacancy on platinum which can be responsible for enhancing the catalytic activity [8]. The electronic modification of Pt in these materials is actually strongly supported by XPS experiments.

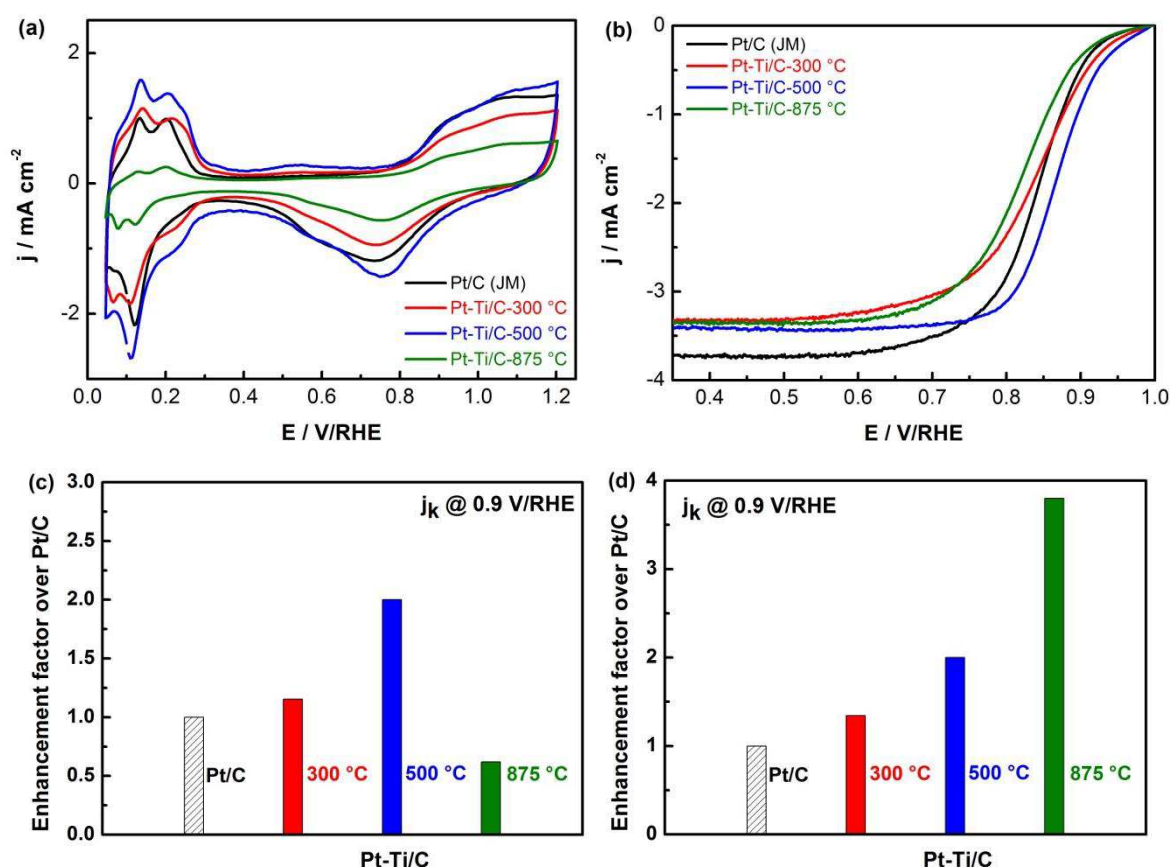


Figure 47. Comparison of catalytic properties of Pt-Ti/C electrocatalysts heat-treated at 300 °C, 500 °C and 875 °C, and Pt/C (JM) electrocatalysts. (a) CV curves recorded at 25 °C in N₂-saturated 0.5 M H₂SO₄ at a scan rate of 50 mV s⁻¹. (b) ORR curves in an O₂-saturated 0.5 M H₂SO₄ at a scan rate of 5 mV s⁻¹ and a rotating rate of 900 rpm. (c) Relative mass activity and (d) relative specific activity at 0.9 V/RHE over Pt/C for the investigated electrocatalysts. Mass and specific activities are given as kinetic current densities (j_k) normalized in reference to the loading amount and ESA of metal, respectively. In (a) and (b), current densities were normalized in reference to geometric surface of GC electrode (0.071 cm²).

In order to investigate the tolerance of the investigated Pt-Ti electrocatalysts towards oxidation of a small organic molecule, a series of CV curves was recorded at 50 mV s^{-1} in a N_2 -saturated acidic (H_2SO_4 0.5 M) electrolyte containing CH_3OH (0.5 M). Results are shown in **Figure 48a**. There was no significant feature difference between the CV of heat-treated Pt-Ti/C and Pt/C electrocatalysts. Anodic peaks appeared in both the forward and reverse (cathodic) scans. The overpotential increased in the order: $\text{Pt-Ti/C-875 } ^\circ\text{C} > \text{Pt-Ti/C-500 } ^\circ\text{C} > \text{Pt-Ti/C-300 } ^\circ\text{C} = \text{Pt/C}$. The previous results are strongly supported by the ORR polarization curves onset started at mixed-potential for each electrocatalyst in presence of 0.5 M methanol and depicted in **Figure 48b**. It is interesting to note that the half-wave potential increased with the heat-treatment temperature of Pt-Ti/C electrocatalysts, see the inset in **Figure 48b**. Additionally, the tolerance towards methanol is very high for Pt-Ti sample heat-treated at $875 ^\circ\text{C}$ with a half-wave potential of ca. 0.76 V/RHE as compared to 0.61 V/RHE of Pt/C. It seems that the post-synthesis heat treatment is responsible for modifying the tolerance of Pt-Ti electrocatalysts towards methanol. The observed differences are likely due to the surface inhibiting effect, which is responsible for limiting the adsorption of methanol at Pt-Ti surface when the sample was heat-treated at $875 ^\circ\text{C}$. These results are confirmed in **Figure 48c**. All the investigated electrocatalysts were biased at 0.65 V/RHE , and the evolution of the oxidation current with time was recorded. As shown in **Figure 48c**, the current decayed with time and reached an apparent steady state within 500 s. The heat-treated Pt-Ti/C- $875 ^\circ\text{C}$ exhibited the lowest current, testifying the formation of a Pt-Ti surface alloy able to inhibit the methanol oxidation. In this latter case, it is most probable that the presence of surface oxides moderates the poisoning of Pt sites by methanol [12].

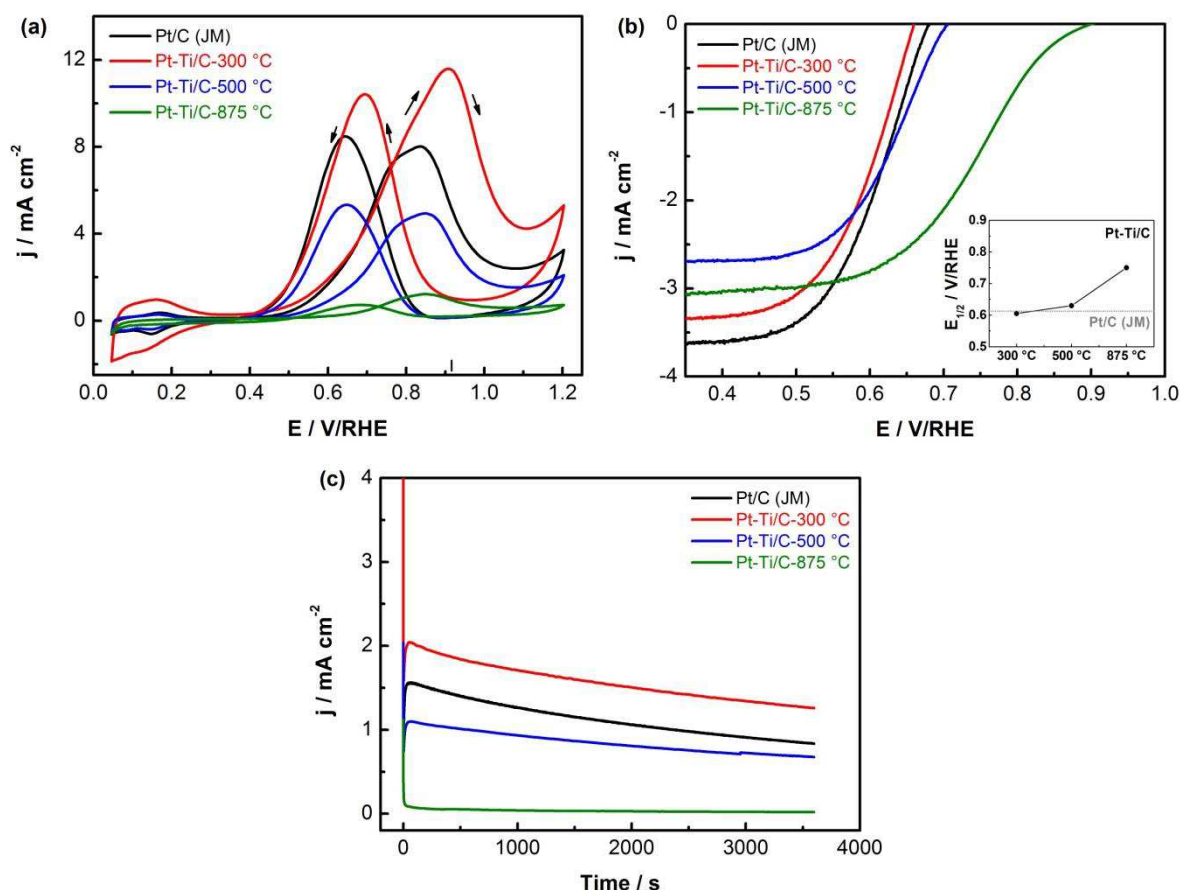


Figure 48. Comparison of selectivity of Pt-Ti/C electrocatalysts heat-treated at 300 °C, 500 °C and 875 °C, and Pt/C (JM) electrocatalysts. (a) CV curves recorded at 25 °C in N₂-saturated 0.5 M CH₃OH + 0.5 M H₂SO₄ at a scan rate of 50 mV s⁻¹. (b) ORR curves in an O₂-saturated 0.5 M CH₃OH + 0.5 M H₂SO₄ at a scan rate of 5 mV s⁻¹ and a rotating rate of 900 rpm. (c) Electrooxidation of methanol in 0.5 M CH₃OH + 0.5 M H₂SO₄ at 0.65 V/RHE at 25 °C. In (a), (b) and (c), current densities were normalized in reference to geometric surface of GC electrode (0.071 cm²).

4.1.3. Conclusion

In this work, Pt-Ti/C electrocatalysts were synthesized via a new modified carbonyl synthesis route. Physicochemical properties of the synthesized materials were investigated by means of STEM, XRD and XPS. The origin of the catalytic activity and tolerance towards methanol results from the formation of an ordered alloyed structure between platinum and titanium induced by the post-synthesis heat-treatment performed at 875 °C. This is responsible for altering the electron density in Pt d-orbital thus modifying the O₂ adsorption strength. This

leads to an enhancement of the catalytic activity towards ORR. Additionally, the formation of an ordered surface alloy is responsible for mediating the poisoning of Pt sites with methanol. On the other hand, heat-treatment done at 875 °C leads to the formation of aggregates of several tens of nanometers leading to a strong decrease in the mass activity of the corresponding catalyst. This work, further, indicates that the use of a reliable substrate that avoids the growth of particles during the heating procedure is necessary.

4.2. Pt_xSe_y/C electrocatalyst

This chapter is based on the publication

Tailoring and Tuning the Tolerance of a Pt Chalcogenide Cathode Electrocatalyst to Methanol

Jiwei Ma, Aldo S. Gago, Walter Vogel, Nicolas Alonso-Vante

ChemCatChem. 2013, 5, 701-705

<http://dx.doi.org/10.1002/cctc.201200777>

Reproduced by permission of John Wiley and Sons

A simple and novel method for producing a highly methanol tolerant Pt chalcogenide catalyst for oxygen reduction reaction (ORR) has been developed. The 20 wt% Pt_xSe_y/C (x:y=2) has been synthesized via a simple chemical reaction in an aqueous solution. Subsequently, the Se on its surface has been electrochemically stripped via oxidation. This has been done to tune up the catalyst toward a high activity ever reported for the ORR in solutions containing methanol. TEM analysis revealed an average particle size of 2.0±0.9 nm. XRD and CO-stripping showed that the surface of Pt became amorphous after reaction with selenium species. XPS measurements confirm this expectation. By controlled electrochemical stripping of Se from Pt_xSe_y surface, the ORR activity and methanol tolerance was enhanced to a maximum. When polarizing 20 µg of Pt_xSe_y/C at 1.1 V/RHE for 20 min, the highest E_{1/2} in O₂-saturated 0.5 M H₂SO₄ + 0.5 M CH₃OH, is achieved. Under the same conditions the half-wave potential, E_{1/2}, of Pt_xSe_y/C is 80% higher than E_{1/2} of Pt/C. The required time of Se-stripping for an optimal E_{1/2} is linearly proportional to the mass of Pt_xSe_y/C. The method reported herein can be used to elaborate a very active and tolerant Pt chalcogenide cathode of a DMFC that uses highly concentrated methanol as a fuel.

4.2.1. Results and Discussion

TEM micrograph of 20 wt% Pt_xSe_y/C is shown in **Figure 49a**. The corresponding particle size distribution histogram, which is based on the measurement of the diameter of 150 particles, is presented in the inset of **Figure 49a**. We can observe that the Pt_xSe_y nanoparticles are uniformly dispersed on the carbon substrate and the size distribution is homogenous. The average mean particle size is 2.0 ± 0.9 nm. Analysis by energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX) revealed an average atomic proportion of $x = 2$ and $y = 1$. The XRD patterns of Pt/C and Pt_xSe_y/C electrocatalysts are shown in **Figure 49c**. Only the peaks corresponding to the Bragg diffraction of the crystallographic planes of nanostructured Pt are present.

The atoms of Se are coordinated only on the surface of the Pt nanoparticles, which accounts for the clustering nature of the material. Furthermore, the reaction with selenium species makes platinum surface nanoparticles amorphous-like. We do not have a direct evidence for such amorphisation from XRD, as the model clusters used for the Debye function analysis (DFA) simulation are twin-defected, but otherwise they are perfect face-centered cubic nanocrystals. Indirect verification for Se-induced surface disordering comes from the reproducible lowering of the fit quality for the Se-modified samples². No peaks corresponding to any crystalline selenium or a possible hexagonal PtSe₂ phase appear in the patterns. Selenium in a vitreous form will be difficult to detect, as the contribution to the total scattered intensity will be $\leq 10\%$.

CO-stripping confirmed the presence of coordinated selenium, as the peak corresponding to the oxidation of CO is much broader for Pt_xSe_y/C than for Pt/C (**Figure 49b**). Surface modification by selenisation of platinum nanoparticles renders the platinum catalytic centre less labile to CO, it also alters the platinum electronic nanostructure. Indeed, the XPS measurements confirmed this expectation shown in **Figure 50**. The Se 3d negative shift

²R = 0.69% for pure Pt, and R = 1.07 % for PtSe cluster, with $R = \left(\frac{1}{N}\right) \left\{ \sum \left(\frac{y_{exp}^2 - y_{calc}^2}{y_{exp}^2} \right) \right\}^{1/2}$.

(**Figure 50a**) in BE can be attributed to charge transfer from Pt to the far more electronegative Se, since this will increase the electron-electron repulsion within the Se atoms, moving the Se core levels toward lower BE. This charge transfer from surface Pt to Se makes Pt less susceptible to oxidation, which we propose as the most likely explanation for the high tolerance of metallic Pt in an organic environment. Paradoxically, this charge transfer does not produce any observable core level BE shift for Pt, as can be seen from the XPS spectra (**Figure 50b**), which are identical to those of elemental Pt. However, consistent with this, the studies have shown that the core level BE for Pt does in fact show very little variation with composition in other alloy or surface-modified bimetallic nanoparticle catalysts due to the open d-shell configuration of Pt [9]. Other techniques such as surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS), electrochemistry combined with ab initio DFT studies revealed that the chemical state of sulphur on platinum as negatively charged sulphide (S^{2-}) [13]. A similar phenomenon observed with selenium atoms in Ru_xSe_y electrocatalysts [14].

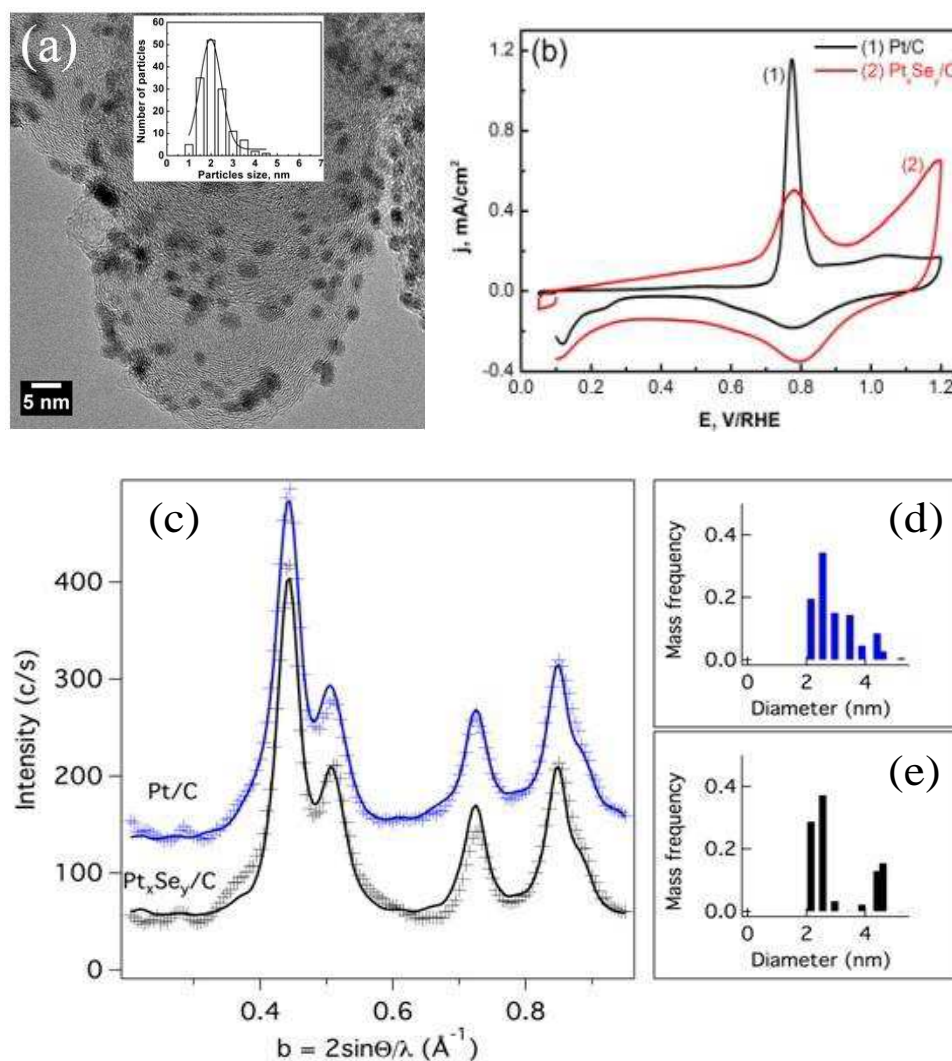


Figure 49. (a) TEM image of $\text{Pt}_x\text{Se}_y/\text{C}$; (b) CO-stripping of the catalysts, carried out in 0.5 M H_2SO_4 at a scan rate of 5 mV s^{-1} ; (c) XRD pattern (crosses) and best fit simulations with the DFA method (solid lines); (d) and (e) mass frequency of model clusters from DFA for catalysts Pt/C and $\text{Pt}_x\text{Se}_y/\text{C}$, respectively.

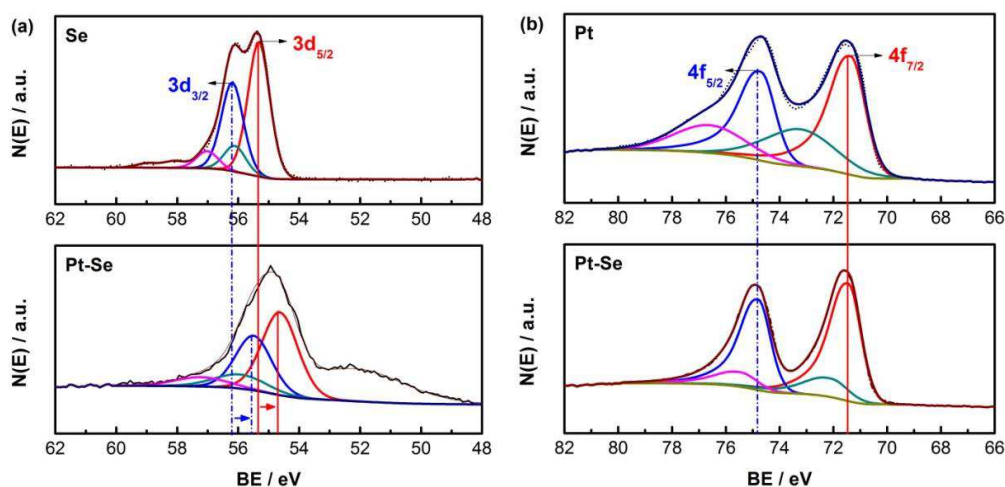


Figure 50. XPS spectra of Se/C powder, $\text{Pt}_x\text{Se}_y/\text{C}$ and Pt/C catalysts, in the Se 3d and Pt 4f regions.

A series of cyclic voltammetric curves (CVs) recorded at 50 mV s⁻¹ in 0.5 M H₂SO₄ + 0.5 M CH₃OH for Pt_xSe_y/C electrocatalyst under nitrogen atmosphere is presented in **Figure 51a**. These curves were recorded with different anodic potential profiles. The first positive scan was done up to 0.9 V/RHE and subsequently increased by 0.1 V up to 1.4 V/RHE. A concomitant increase of the anodic current appears at 0.9 V/RHE. It can be related to the electrochemical oxidation process of Se. This process can be rationalized as detailed in Equations (44) and (45).



This surface electrochemical oxidation of Se is known as Se-stripping [15,16]. This technique has been used to study the surface properties of Ru metal centres or Ru_xSe_y by electrochemistry. During the stripping of Se at high potentials, another two electrochemical processes occur: the formation of PtO at pH = 0 [17]:



And the electrochemical oxidation of C to CO₂ [Eq. (47)]:



However, the rate of oxidation of carbon is very slow compared to the stripping of Se. Notably, the adsorption of H⁺ and the oxidation of CH₃OH are not yet evident until certain amount of Se has been stripped from the surface of Pt nanoparticles. It has been shown by differential electrochemical mass spectrometry (DEMS) that ORR and oxidation of CH₃OH take place simultaneously on a Pt foil [18,19]. The role of coordinated selenium atoms at an optimum coverage is not to block electrocatalytic sites of Pt but to modify them electronically so as to favor the tolerance with an optimum ORR activity. For the case of Ru_xSe_y catalyst, the Se-stripping is always detrimental as RuO_x species are formed on the surface of Ru centers [16,20]. These species reduce the activity of the catalyst towards ORR. However,

stripping the Se on Pt_xSe_y is beneficial at a certain point, which is where the half-wave potential ($E_{1/2}$) is maximal (see **Figure 51e**). Indeed, extending the anodic potential of voltammograms in **Figure 51a** up to 1.1 V/RHE, produces the highest $E_{1/2}$ for ORR in solutions containing methanol (see **Figures 51c** and **e**). Nevertheless, the optimal $E_{1/2}$ is not determined by the stripping potential but by the time of polarization, t_{strip} .

Figure 51b shows the chronoamperometry for different stripping times, that is, $t_{\text{strip}} = 10, 15, 20, 25$ and 30 min. These experiments were carried out by using a working electrode made of gold to prevent damaging the GC because of the long periods of polarization. Analysis of **Figure 51d** reveals that if t_{strip} is increased, the mixed region of the cathodic curve for the ORR improves, that is, $E_{1/2}$ becomes more positive, whereas the open circuit potential (OCP) remains constant. For the Pt/C catalyst, represented with a dotted line in **Figure 51d**, the OCP shifts to a more negative potential. This mixed-potential originates from the simultaneous electrochemical oxidation of CH_3OH and the ORR. The value of $E_{1/2}$ for the $\text{Pt}_x\text{Se}_y/\text{C}$ catalyst reaches a plateau at $t_{\text{strip}} = 20$ min in **Figure 51f**. At this value of t_{strip} , the chalcogenide has the highest activity for the ORR (see curve 3 in **Figure 51d**) and it is also highly tolerant to methanol poisoning. After 20 min into the Se-stripping process, we observed that the morphology and particles size of samples were maintained, as shown in **Figures 52a** and **b**. **Figure 52** shows that the Pt_xSe_y nanoparticles are uniformly dispersed on the carbon substrate and the size distribution is homogenous before and after Se-stripping treatment. For $t_{\text{strip}} = 25$ and 30 min, the value of $E_{1/2}$ starts to decrease, the mixed-potential is produced, and $\text{Pt}_x\text{Se}_y/\text{C}$ loses its tolerance properties.

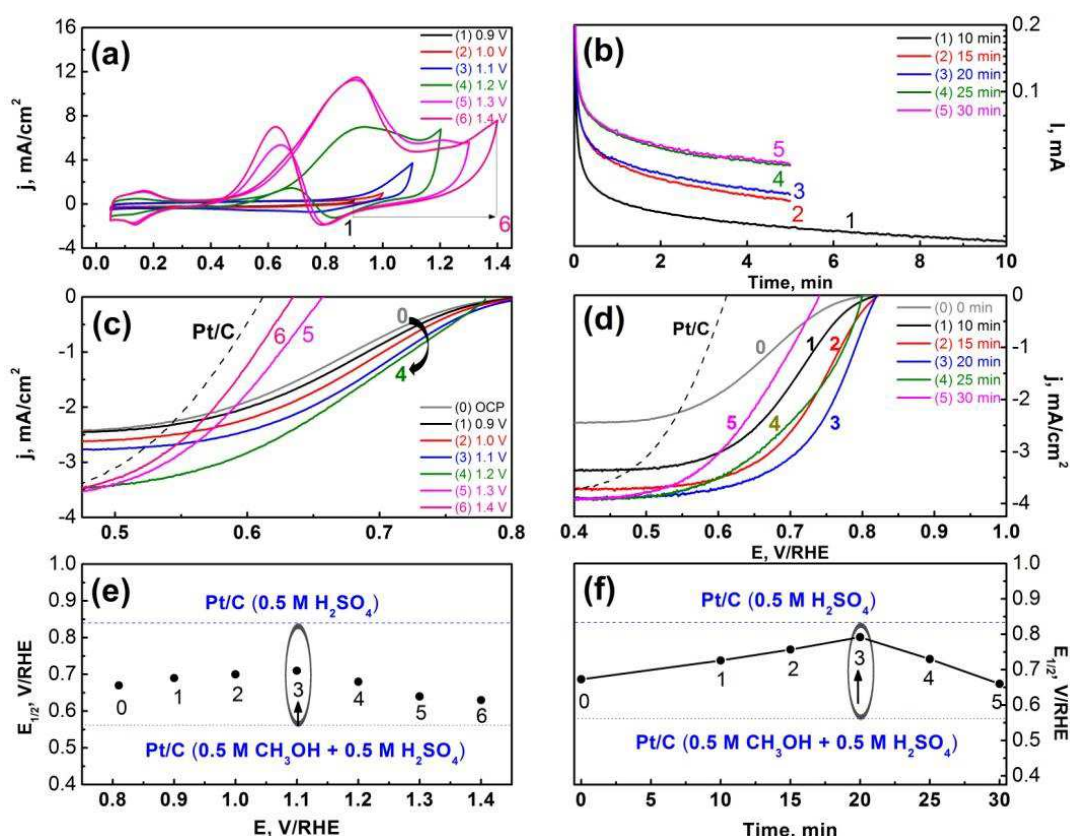


Figure 51. Se stripping of 20 wt% Pt_xSe_y/C catalyst. (a) CV profiles carried out up to 0.9, 1, 1.1, 1.2, 1.3 and 1.4 V/RHE at a scan rate of 50 mV s⁻¹ and (b) chronoamperometry at 1.1 V/RHE for different times of Se-stripping (t_{strip}). Measurements were carried out in N₂-saturated 0.5 M H₂SO₄ + 0.5 M CH₃OH at 25 °C. (c) ORR at 900 rpm, measured after the CV profiles and (d) chronoamperometry in O₂-saturated solutions. The half-wave potential ($E_{1/2}$) obtained from the ORR is shown in panels (e) and (f).

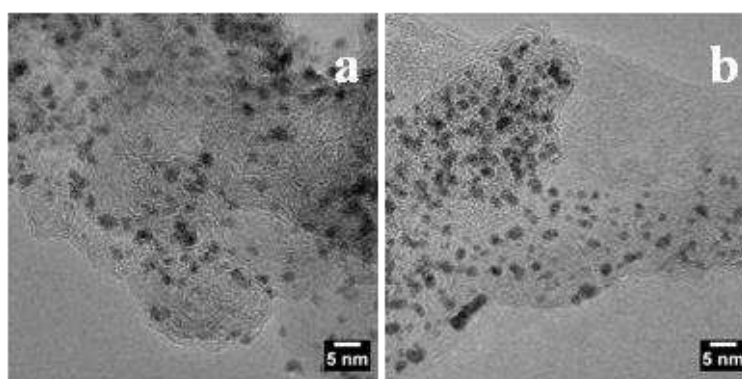


Figure 52. TEM images of (a) before and (b) after 20 minutes of Se-stripping treatment for 20 wt% Pt_xSe_y/C catalyst.

The optimal stripping time (t_{strip}^*), that is, the value at which $E_{1/2}$ is maximized, is intimately related to the mass of catalyst (m_{cat}) deposited on the Au electrode. To precisely control the m_{cat} of Pt/C and Pt_xSe_y/C deposited on the Au electrode, the inks were argon sprayed.

Analysis of **Figure 53** shows that $E_{1/2}$ strongly depends on m_{cat} . From the experimental results a linear relation ($R^2=0.993$) between the optimal stripping time and the mass of the catalyst was obtained [Eq. (48)]:

$$t_{\text{strip}}^* = 0.07m_{\text{cat}} + 18.87 \quad (48)$$

This relation should not continue to be linear when $m_{\text{cat}} \rightarrow 0$. Notably, for a time below t_{strip}^* , the OCP always remains the same. There is no formation of the mixed potential at all, which means that for a high coverage of Se, the balance between the ORR and the oxidation of CH_3OH is perturbed towards the ORR. There is indeed an improvement in the transport of oxygenated species into the Pt metal center. For low t_{strip}^* , the amount of the organic molecule that reach the catalytic centers is limited, because of the large size of the molecules or because of electrostatic repulsion with Se^{n-} on the surface of Pt. Analysis of **Figure 51d** shows that, indeed, it is the diffusion limiting current (j_d) that benefits the most from the controlled stripping of Se. Electronic modification depends on the amount of Se coordinated on the Pt surface, which was accurately controlled by electrochemistry. Summing up, the controlled electrochemical oxidation of Se on the surface of Pt dramatically improves the activity of the catalyst towards ORR, and the tolerance is maintained. The fact that the tolerance of a Pt chalcogenide cathode can be finely adjusted opens new and interesting perspectives in the domain of electrocatalysis.

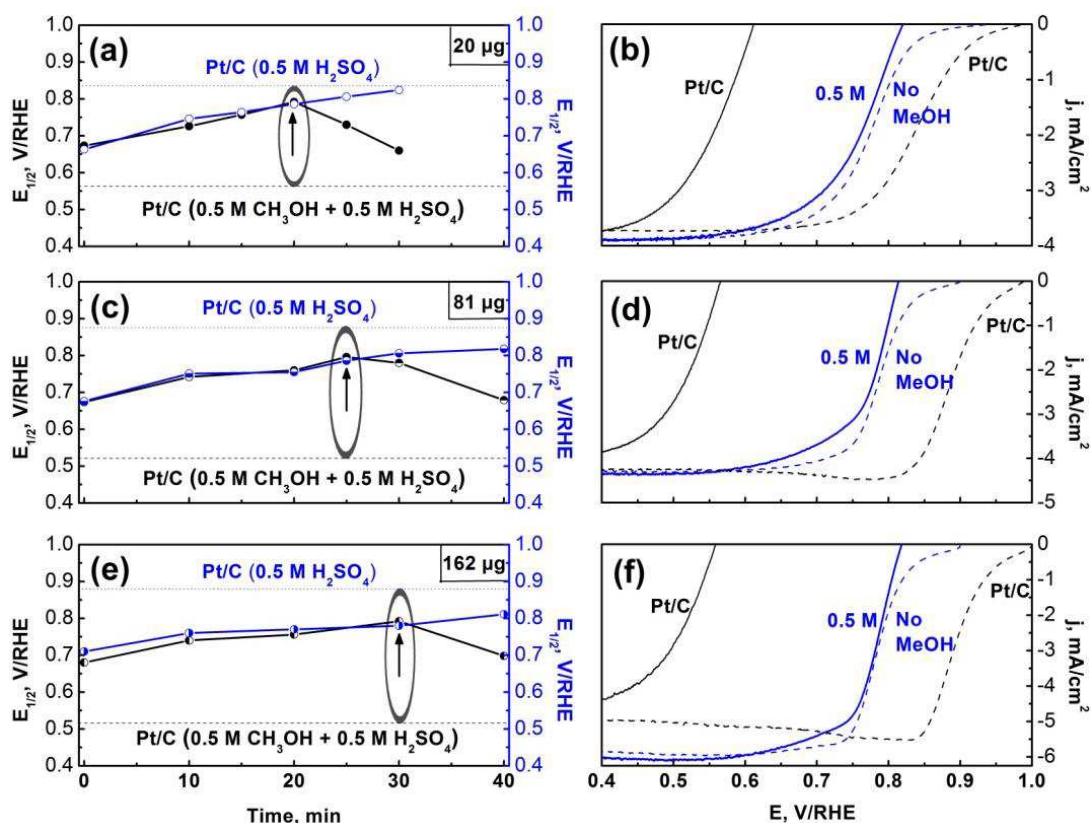


Figure 53. Half-wave potentials, $E_{1/2}$, obtained from the ORR characteristics at 900 rpm in O₂-saturated in 0.5 M H₂SO₄ + 0.5 M CH₃OH (left axes) and 0.5 M H₂SO₄ (right axes) for (a) 20 μg , (c) 81 μg and (e) 162 μg of 20 wt% Pt_xSe_y/C catalyst. Measurements were carried out at 25 °C and the scan rate was 5 mV s⁻¹. The corresponding ORR curves measured when $E_{1/2}$ was a maximum are shown in (b), (d) and (f). The characteristics of Pt/C are shown as dotted lines. The arrows indicate points of maximum tolerance.

The practical applications of the results herein are evident. A very simple way to elaborate a highly active and tolerant Pt chalcogenide cathode of a DMFC is reported. The stripping of Se can be done once the membrane electrode assembly (MEA) of the DMFC has been prepared with the metal-chalcogenide cathode. Equation (48) can be used to determine the time required to turn the tolerance of the chalcogenide cathode of the DMFC. The tolerance can be adjusted for a specific concentration of methanol, which would be determined by the fuel delivery system of the DMFC. Thus the negative effects of fuel crossover in a DMFC will be greatly diminished. It is expected that the method reported herein for tailoring and tuning the tolerance of Pt can be applied to any other selenized transition metal centers or commercial

nanocatalysts. It is interesting to note that selenized transition metal was used for lithium ion batteries or sodium ion batteries [21].

4.2.2. Conclusion

In conclusion, a new and facile method that can be used to increase the activity of Pt chalcogenide catalysts in the ORR performed in electrolytes containing methanol has been discussed. The tolerance to methanol of a Pt/C cathode catalyst has been increased greatly through a novel procedure that includes selenization and electrochemical Se-stripping. The controlled stripping of Se improves the activity of $\text{Pt}_x\text{Se}_y/\text{C}$ in the ORR while maintaining the tolerance to methanol. Optimal duration for the electrochemical oxidation of Se depends linearly on the mass of $\text{Pt}_x\text{Se}_y/\text{C}$. Indeed, the XPS line shape confirms the metallic nature of Se on Pt-Se, and the BE shift suggests that the $\text{Pt} \rightarrow \text{Se}$ charge transfer is responsible for this effect. And our results suggest that the enhanced activity of these catalyst samples towards the ORR in presence of methanol can be attributed to this charge transfer, which renders Pt less susceptible to electron withdrawal, that is, to oxidation. These results may facilitate the design of other potent fuel cell electrocatalysts, by combining two or more elements to induce electronic alterations on a major catalytic component, similar to the effects seen on Se addition to Pt. Further studies are expected to determine the electronic surface state of the catalysts.

Résumé du chapitre et Conclusions

Dans ce chapitre, l'effet de la modification platine par un second élément sur la performance de la surface catalytique vis-à-vis de la réaction de réduction du dioxygène moléculaire a été étudié. La modification du platine a été réalisée selon deux voies:

- Une modification par alliage avec un métal de transition: le titane.
- Une modification de la surface des nanoparticules de platine par un élément chalcogène: le sélénium.

Les performances catalytiques des matériaux synthétisés ainsi que leur tolérance vis-à-vis du méthanol ont été évaluées par voltammétrie cyclique à variation linéaire de potentiel couplée à l'utilisation d'une électrode tournante à disque. Les résultats obtenus ont été corrélés aux propriétés physico-chimiques des objets synthétisés.

Les nanoparticules Pt-Ti/C ont été synthétisés par voie carbonyle en milieu THF. Des traitements thermiques post synthèse ont par la suite été réalisés à différentes températures (300 °C, 500°C et 875 °C). Les propriétés physico-chimiques des particules synthétisées ont été affectées par ces traitements thermiques. Les expériences réalisées par spectroscopie de photoélectrons X montrent qu'à partir de 300 °C, une augmentation de la densité électronique sur platine est observable. Cette augmentation de la densité électronique sur platine est responsable d'une modification de l'énergie d'adsorption de l'oxygène sur la surface catalytique et responsable d'une augmentation de l'activité catalytique du matériau vis-à-vis de la réaction de réduction du dioxygène. L'augmentation de la densité électronique sur platine observée pour l'échantillon traité à 875 °C n'est paradoxalement pas suivie d'une augmentation d'activité vis-à-vis de la réaction de réduction du dioxygène. Ceci peut être expliqué par l'accroissement important de la taille de particule à cette température comme en témoignent les distributions de taille réalisées.

De plus, il semble que, lors des traitements en température, une diffusion des atomes de titane au sein du réseau du platine ait lieu. Les traitements thermiques permettent en effet de transformer le matériau de départ (nanoparticules de platine décorée par du TiO_2) en nanoparticules comportant une fraction d'alliage Pt-Ti décorée par des clusters de type TiO_{2-x} . Ceci est confirmé en corrélant les observations réalisées par microscopie électronique à balayage par transmission avec les expériences de spectroscopie de photoélectrons X. De plus, la décroissance observée en ce qui concerne la valeur du paramètre de maille des nanostructures synthétisées avec la température imposée lors du traitement thermique, semble indiquer la formation d'une fraction d'alliage Pt-Ti dont le degré d'ordre augmente avec la température. La formation d'une structure ordonnée à 875 °C semble en effet probable. La valeur du paramètre de maille calculée est de 3,907 Å et est très proche de ce qui est obtenu avec un composé défini de formule Pt_3Ti . Les propriétés de surface de ces matériaux permettent d'augmenter la tolérance du catalyseur vis-à-vis du méthanol comme en témoigne les expériences de voltammétrie réalisées.

La synthèse de nanoparticules de platine dont la surface a été modifiée chimiquement par des atomes de sélénium a également été réalisée. Cette modification chimique fut suivie de traitements potentiostatiques visant à oxyder une partie du sélénium présent sur la surface de platine. Le potentiel appliqué à l'électrode ainsi que le temps d'oxydation ont été optimisés dans le but d'augmenter le potentiel de demi-vague observé lors de la réaction de réduction du dioxygène, réaction effectuée en présence de méthanol. La valeur de potentiel optimale est de 1,1 V/ERH. Le temps d'oxydation optimal quant à lui dépend bien évidemment de la quantité de catalyseur déposée sur l'électrode et est de 20 min pour une masse de catalyseur de 20 µg. Les catalyseurs obtenus dans les conditions de traitement optimales présentent un grand intérêt car ils sont nettement plus tolérants au méthanol que les catalyseurs Pt/C. En effet, un potentiel de demi-vague de 0,79 V/ERH peut être obtenu lors de la réaction de réduction du

dioxygène effectuée en présence de 0,5 M de méthanol sur une électrode comportant 162 μg de poudre catalytique préalablement oxydée à 1,1 V/ERH pendant 30 minutes. Dans les mêmes conditions, le potentiel de demi-vague observé lors de la réaction de réduction du dioxygène catalysée par un matériau de type Pt/C n'est que de 0,52 V/ERH. Les résultats obtenus par spectroscopie de photoélectrons X montrent qu'un transfert s'opérant entre le platine et le sélénium est responsable de cet effet. Les études menées dans ce chapitre présentent un intérêt important car elles ouvrent la voie à la synthèse de matériaux actifs vis-à-vis de la réaction de réduction du dioxygène tout en étant tolérants à la présence de molécules organiques telles que le méthanol. L'utilisation de ces matériaux à la cathode d'une pile à combustible directe peut considérablement réduire les effets de dépolarisation induits par le phénomène d'entrecroisement de combustible.

References:

1. Donkersloot HC, Van Vucht JHN (1970) Martensitic transformations in gold-titanium, palladium-titanium and platinum-titanium alloys near the equiatomic composition. *J Less-Common Metals* 20:83-91
2. Beard BC, Ross PN (1986) Platinum-titanium alloy formation from high-temperature reduction of a titania-impregnated platinum catalyst: implications for strong metal-support interaction. *J Phys Chem* 90 (26):6811-6817
3. Bönemann H, Britz P, Vogel W (1998) Structure and Chemical Composition of a Surfactant-Stabilized Pt₃Sn Alloy Colloid. *Langmuir* 14 (23):6654-6657
4. Timperman L, Lewera A, Vogel W, Alonso-Vante N (2010) Nanostructured platinum becomes alloyed at oxide-composite substrate. *Electrochem Commun* 12 (12):1772-1775
5. Lewera A, Timperman L, Roguska A, Alonso-Vante N (2011) Metal–Support Interactions between Nanosized Pt and Metal Oxides (WO₃ and TiO₂) Studied Using X-ray Photoelectron Spectroscopy. *J Phys Chem C* 115 (41):20153-20159
6. Kibler LA, El-Aziz AM, Hoyer R, Kolb DM (2005) Tuning Reaction Rates by Lateral Strain in a Palladium Monolayer. *Angew Chem Int Ed* 44 (14):2080-2084
7. Yamazaki H, Kamimizu S, Hara K, Sakamoto K (2003) Structure analysis of W(001) 2×1-O surface at room and liquid nitrogen temperatures. *Surface Science* 538 (3):L505-L510
8. Ruban A, Hammer B, Stoltze P, Skriver HL, Nørskov JK (1997) Surface electronic structure and reactivity of transition and noble metals. *J Mol Catal-Chem* 115 (3):421-429
9. Lewera A, Zhou WP, Hunger R, Jaegermann W, Wieckowski A, Yockel S, Bagus PS (2007) Core-level binding energy shifts in Pt–Ru nanoparticles: A puzzle resolved. *Chem Phys Lett* 447 (1–3):39-43
10. Timperman L, Alonso-Vante N (2011) Oxide Substrate Effect Toward Electrocatalytic Enhancement of Platinum and Ruthenium–Selenium Catalysts. *Electrocatalysis* 2 (3):181-191
11. Marković NM, Adžić RR, Cahan BD, Yeager EB (1994) Structural effects in electrocatalysis: oxygen reduction on platinum low index single-crystal surfaces in perchloric acid solutions. *J Electroanal Chem* 377 (1–2):249-259
12. Xiong L, Manthiram A (2004) Synthesis and characterization of methanol tolerant Pt/TiO_x/C nanocomposites for oxygen reduction in direct methanol fuel Cells. *Electrochim Acta* 49 (24):4163-4170
13. Park I-S, Xu B, Atienza DO, Hofstead-Duffy AM, Allison TC, Tong YJ (2011) Chemical State of Adsorbed Sulfur on Pt Nanoparticles. *ChemPhysChem* 12 (4):747-752

14. Babu PK, Lewera A, Jong HC, Hunger R, Jaegermann W, Alonso-Vante N, Wieckowski A, Oldfield E (2007) Selenium becomes metallic in Ru-Se fuel cell catalysts: An EC-NMR and XPS investigation. *J Am Chem Soc* 129 (49):15140-15141
15. Zaikovskii V, Nagabhushana K, Kriventsov V, Loponov K, Cherepanova S, Kvon R, Bonnemann H, Kochubey D, Savinova E (2006) Synthesis and Structural Characterization of Se-Modified Carbon-Supported Ru Nanoparticles for the Oxygen Reduction Reaction. *J Phys Chem B* 110 (13):6881-6890
16. Gago AS, Arriaga LG, Gochi-Ponce Y, Feng YJ, Alonso-Vante N (2010) Oxygen reduction reaction selectivity of Ru_xSe_y in formic acid solutions. *J Electroanal Chem* 648 (1):78-84
17. Borup R, Meyers J, Pivovar B, Kim YS, Mukundan R, Garland N, Myers D, Wilson M, Garzon F, Wood D, Zelenay P, More K, Stroh K, Zawodzinski T, Boncella J, McGrath JE, Inaba M, Miyatake K, Hori M, Ota K, Ogumi Z, Miyata S, Nishikata A, Siroma Z, Uchimoto Y, Yasuda K, Kimijima K-i, Iwashita N (2007) Scientific Aspects of Polymer Electrolyte Fuel Cell Durability and Degradation. *Chem Rev* 107 (10):3904-3951
18. Tributsch H, Bron M, Hilgendorff M, Schulenburg H, Dorbandt I, Eyert V, Bogdanoff P, Fiechter S (2001) Methanol-resistant cathodic oxygen reduction catalysts for methanol fuel cells. *J Appl Electrochem* 31 (7):739-748
19. Alonso-Vante N, Bogdanoff P, Tributsch H (2000) On the Origin of the Selectivity of Oxygen Reduction of Ruthenium-Containing Electrocatalysts in Methanol-Containing Electrolyte. *J Catal* 190 (2):240-246
20. Lewera A, Inukai J, Zhou WP, Cao D, Duong HT, Alonso-Vante N, Wieckowski A (2007) Chalcogenide oxygen reduction reaction catalysis: X-ray photoelectron spectroscopy with Ru, Ru/Se and Ru/S samples emersed from aqueous media. *Electrochim Acta* 52 (18):5759-5765
21. Abouimrane A, Dambournet D, Chapman KW, Chupas PJ, Weng W, Amine K (2012) A New Class of Lithium and Sodium Rechargeable Batteries Based on Selenium and Selenium–Sulfur as a Positive Electrode. *J Am Chem Soc* 134 (10):4505-4508

Chapitre V

Matériaux et systèmes pour l'application en pile à combustible

microfluidique en environnement organique

(Materials and systems for microfluidic fuel cell in organic environment)

Fuel cells without polymer membrane, such as, the microfluidic fuel cell (MFFC) systems possess very promising perspectives for the industry of low-power energy applications. The MFFC system does not require the use of a polymer membrane to separate the cathode from the anode. The miniaturization of this kind of system is highly restricted by the fuel crossover from the anodic stream to the cathodic one. Consequently, the development of tolerant cathodic catalysts is needed. In the first part of this chapter, performances of air-breathing methanol microfluidic fuel cells using either $\text{Pt}_x\text{Ti}_y/\text{C}$ or $\text{Pt}_x\text{Se}_y/\text{C}$ cathodic catalysts and a commercial PtRu/C anodic catalyst will be studied. Two different systems will be investigated. The first one will be a laminar flow fuel cell (LFFC) and the second one will be a mixed-reactant fuel cell (MRFC). The LFFC is based on the use of two laminar streams which does not mix together. The first one contains the supporting electrolyte and the second one contains both supporting electrolyte and fuel. Streams flow in microfluidic channels. Each fuel cell contains several parallel identical channels with controlled geometry which have been made by UV lithography. The MRFC system uses the same kind of microchannel. A single stream containing electrolyte and fuel flows in the channels. In these systems, cathodic catalysts are highly subjected to depolarization effect. This study will show how performance of the MRFC system can be improved by using highly tolerant cathodic catalysts. In the second part of this chapter, stable catalysts will be used to study some intrinsic parameters that affect the performance of the O_2 -breathing formic acid laminar flow fuel cell. The effect of the microchannel dimensions will be studied. Furthermore, phenomena

such as orientation of the fuel cell, bubble formation due to fuel oxidation into CO₂ as well as fuel crossover will be investigated in detail.

5.1. Pt_xTi_y and Pt_xSe_y use as cathodes in a methanol microfluidic fuel cell

This chapter is based on the publication

Electronic modification of Pt via Ti and Se as tolerant cathodes in air-breathing methanol microfluidic fuel cells

Jiwei Ma, Aurélien Habrioux, Claudia Morais, Nicolas Alonso-Vante

Phys. Chem. Chem. Phys., 2013, Submitted

We reported here on the use of tolerant cathodic catalysts such as carbon supported Pt_xTi_y and/or Pt_xSe_y nanomaterials in an air-breathing membraneless microfluidic fuel cell. In order to show the improvement of mixed reactant fuel cell performances obtained with tolerant catalysts, a classical Pt/C material will be used for comparison. Using a 5 M methanol concentration in a situation where the fuel crossover is 100% (MRFC application), the maximum power density of the fuel cell with a Pt/C cathodic catalyst decreased by 80% in comparison with what is observed in the LFFC configuration. By using $\text{Pt}_x\text{Ti}_y/\text{C}$ and $\text{Pt}_x\text{Se}_y/\text{C}$ materials as cathodic catalyst, the performance loss is respectively 41% and 19%. These interesting results are the consequence of the high tolerance of these advanced electrocatalysts. The evaluation of the Pt_xSe_y cathodic catalyst in a microfluidic fuel cell suggests the development of a novel system that will not be size restricted.

5.1.1. Results and discussion

The used air-breathing methanol microfluidic fuel cell as well as the electrode microchannels assembly is presented in **Figure 54**. Current-potential curves (j - E) were recorded by applying an electronic load. The measurements were carried out in galvanostatic mode and the values were recorded every 1 s. The anode (E_{ano}) and cathode (E_{cat}) potentials were measured

separately by means of a multimeter (Fluke 3678) with respect to reversible hydrogen electrode (RHE). A reversible hydrogen electrode (RHE) with a Luggin capillary is placed in the catholyte to enable recording of the performance of the cathode and anode independently [1]. In this work, the cell voltage as well as the cathode potential was measured at each cell current. The anode potential was then deduced: $E_{\text{ano}} = E_{\text{cat}} - E_{\text{cell}}$. The anode and cathode streams were introduced into the cell using a minipuls-3 peristaltic pump. The reservoir of each side had a volume of 20 mL and both streams were recycled. The supporting electrolyte used in both streams was 0.5 M H_2SO_4 . For LFFC system, methanol (5 M, Sigma-Aldrich) was injected at the anode. With the MRFC system, a single flow with mixture containing the fuel and electrolyte (5 M CH_3OH + 0.5 M H_2SO_4) was devised. For the entire tests, a constant fluid flow rate of 3.4 mL min^{-1} was kept.

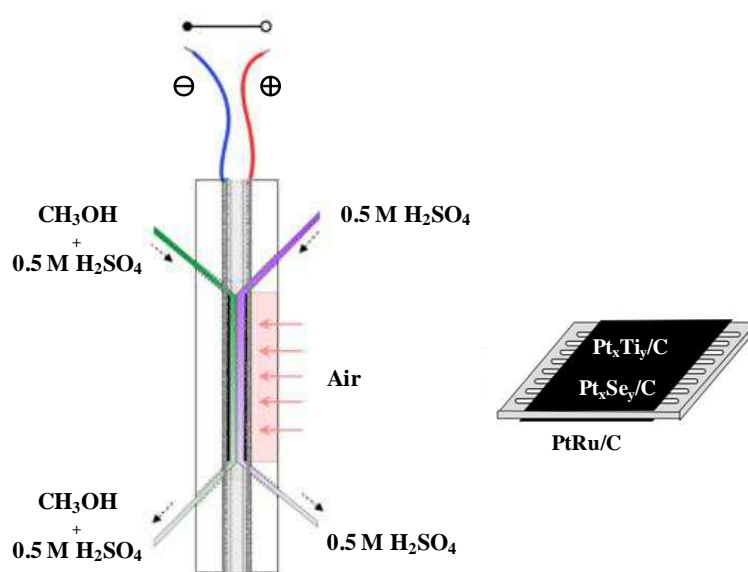


Figure 54. Scheme of the air-breathing methanol microfluidic fuel cell with Pt-based cathodes, PtRu anode, and SU-8 multichannel structure.

The current-potential characteristics of the multichannel LFFC with Pt and Pt_xTi_y cathodic catalysts are presented in **Figure 55**. The maximum power density of the LFFC with Pt cathodic catalyst was 5.7 mW cm^{-2} . Under the same experimental conditions the LFFC with Pt_xTi_y (500 °C) reached 6.0 mW cm^{-2} . These values are comparable to the other micro

DMFCs with SU-8 components [2], yet with Nafion[®] membrane and Pt cathode [3]. With 5 M CH₃OH in both streams the performance of the fuel cell with Pt as cathodic catalyst decreased by 80 % (**Figure 55a**), while for the same fuel cell with Pt_xTi_y (300 °C) and Pt_xTi_y (500 °C) as cathodic catalysts, it dropped by 63 % and by 57 % (**Figures 55b** and **c**), respectively. Surprisingly, for Pt_xTi_y (875 °C), the performance dropped only by 41 % for the same fuel cell system (**Figure 55d**). The electrical performances obtained with Pt_xTi_y/C cathodic catalysts in the LFFC and MRFC systems are summarized in **Tables 11** and **12**.

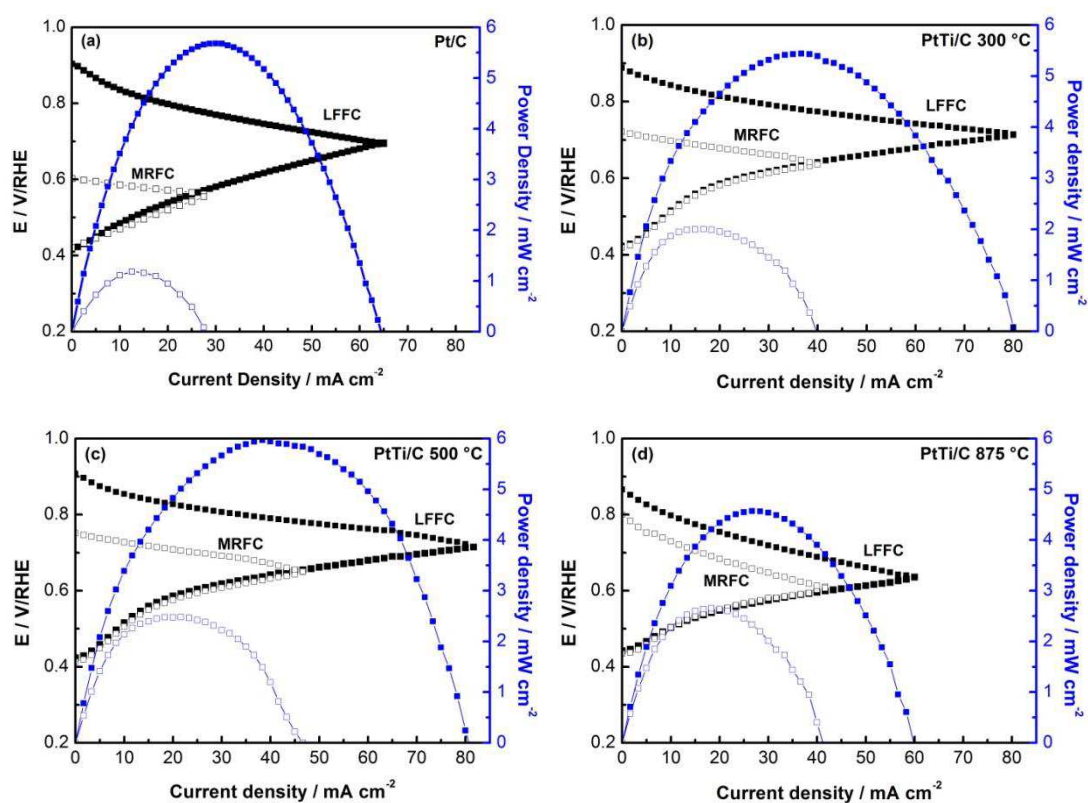


Figure 55. Current-potential and power density curves of the air-breathing microfluidic fuel cell with (a) Pt, (b) Pt_xTi_y 300 °C, (c) Pt_xTi_y 500 °C and (d) Pt_xTi_y 875 °C cathodes catalysts. 5 M CH₃OH was used as fuel. CH₃OH was present in the anodic stream in LFFC (solid symbols) and in both streams in MRFC (empty symbols).

Table 11. Open circuit potential of the cathode (E_{cat}) and the anode (E_{ano}). Maximum current density (j_{max}) and maximum power density (P_{max}) obtained in the LFFC system with Pt, Pt_xTi_y 300 °C, Pt_xTi_y 500 °C and Pt_xTi_y 875 °C as cathode catalysts.

	Pt	Pt_xTi_y 300 °C	Pt_xTi_y 500 °C	Pt_xTi_y 875 °C
E_{cat} / V/RHE	0.91	0.89	0.91	0.87
E_{ano} / V/RHE	0.41	0.42	0.42	0.44
j_{max} / mA cm^{-2}	65	80.5	82	60
P_{max} / mW cm^{-2}	5.7	5.4	6.0	4.6

Table 12. Open circuit potential of the cathode (E_{cat}) and the anode (E_{ano}). Maximum current density (j_{max}) and maximum power density (P_{max}) obtained in the MRFC system with Pt, Pt_xTi_y 300 °C, Pt_xTi_y 500 °C and Pt_xTi_y 875 °C cathode catalysts.

	Pt	Pt_xTi_y 300 °C	Pt_xTi_y 500 °C	Pt_xTi_y 875 °C
E_{cat} / V/RHE	0.60	0.72	0.75	0.80
E_{ano} / V/RHE	0.41	0.41	0.41	0.43
j_{max} / mA cm^{-2}	27.7	40.3	46.8	41.9
P_{max} / mW cm^{-2}	1.2	2.0	2.6	2.7

For Pt_xSe_y cathodes, the current-potential characteristics of the multichannel LFFC are presented in **Figure 56**. The maximum power density of the LFFC with Pt_xSe_y ($x:y=2:1$) using 5 M CH_3OH was 1.8 mW cm^{-2} , whereas it was 3.7 mW cm^{-2} for Pt_xSe_y ($x:y=5:1$) cathode catalyst. However, the purpose of this work is not to report the performance on the microfluidic fuel cell, but the evaluation of the tolerant cathodes. With 5 M CH_3OH in both streams, the performance of the MRFC with Pt decreased by 80 %, cf. **Figure 55a**. Surprisingly, for Pt_xSe_y ($x:y=2:1$) and Pt_xSe_y ($x:y=5:1$), the performance dropped only by 6 % and by 19 %, respectively, for the same fuel cell system (**Figures 56a** and **b**). The tolerant Pt_xSe_y cathode, selectively reduces the O_2 instead of oxidizing the CH_3OH . Data for open circuit potential of the cathode (E_{cat}) and the anode (E_{ano}), the maximum current (j_{max}) and power density (P_{max}) for the LFFC with the fuel in anode stream only and in mixed modus (MRFC), are summarized in **Table 13** and **Table 14**.

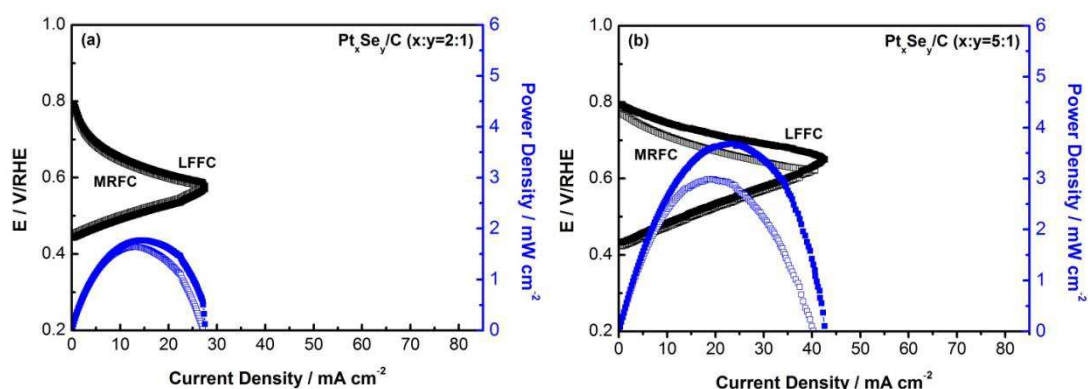


Figure 56. Current-potential and power density curves of the air-breathing MFFC with (a) Pt_xSe_y ($x:y=2:1$) and (b) Pt_xSe_y ($x:y=5:1$) cathodes catalysts. 5 M CH_3OH was used as fuel. This latter was present in the anode stream in LFFC (solid symbols) and in both streams in MRFC (empty symbols).

Table 13. Open circuit potential of the cathode (E_{cat}) and the anode (E_{ano}). Maximum current density (j_{max}) and maximum power density (P_{max}) obtained in the LFFC system with Pt, Pt_xSe_y ($x:y=2:1$) and Pt_xSe_y ($x:y=5:1$) cathode catalyst.

	Pt	Pt_xSe_y ($x:y=2:1$)	Pt_xSe_y ($x:y=5:1$)
E_{cat} / V/RHE	0.91	0.80	0.80
E_{ano} / V/RHE	0.41	0.44	0.43
j_{max} / mA cm^{-2}	65	27.8	43.3
P_{max} / mW cm^{-2}	5.7	1.8	3.7

Table 14. Open circuit potential of the cathode (E_{cat}) and the anode (E_{ano}). Maximum current density (j_{max}) and maximum power density (P_{max}) obtained in the MRFC system with Pt, Pt_xSe_y ($x:y=2:1$) and Pt_xSe_y ($x:y=5:1$) cathode catalyst.

	Pt	Pt_xSe_y ($x:y=2:1$)	Pt_xSe_y ($x:y=5:1$)
E_{cat} / V/RHE	0.60	0.80	0.77
E_{ano} / V/RHE	0.41	0.45	0.42
j_{max} / mA cm^{-2}	27.7	26.5	40.9
P_{max} / mW cm^{-2}	1.2	1.7	3.0

The results reported herein suggest that a LFFC with tolerant catalysts can operate with solely one stream: electrolyte + fuel, to drive the species and reaction products, e.g., a mixed reactant fuel cell (MRFC) with a single flow. This system simplifies the fuel delivery and the pumping ancillary, reducing also the cost. Additionally, with one single flow, the electrolyte

can be easily recycled while during the recirculation of the 2 streams in the LFFC system, the fuel gradually crosses from the anode to the cathode stream. Consequently, the concentration of the fuel at the anode side decreases while at the cathode side increases.

Nevertheless, the main advantage of the MRFC system over the LFFC system is that the dimensions are not anymore restricted. Indeed, Sprague et al. have shown that LFFC with a single-channel of 50 μm width and 0.1 M fuel, the two streams become completely mixed (100 % fuel crossover) at a distance of 5 mm from the inlet [4]. In the case of the MRFC system the distance between the two electrodes can reach the nanoscale and the length of the channel would be only limited by the frictional forces of the single flow.

5.1.2. Conclusion

The fuel crossover from the anode stream to the cathode one causes the loss on performance of the fuel cell with Pt. Two novel tolerant cathode catalysts, namely Pt_xTi_y and Pt_xSe_y , have been developed and tested in a methanol microfluidic fuel cell system. The performance of the LFFC with Pt_xTi_y (500 °C) cathode was superior to its counterpart with classical Pt catalyst in a LFFC system. Indeed, the mixing the anode and cathode stream with mixed modulus (MRFC), the loss of the maximum power density of the fuel cell with Pt_xTi_y (875 °C) catalyst is only of 41 %, whereas 80 % loss on performance for Pt/C. More pronouncedly, under the similar operating conditions, the MRFC system with Pt_xSe_y (x:y=5:1) exhibits a power density 3 times higher than that is obtained with Pt cathode catalyst. For the LFFC and MRFC systems using Pt_2Se catalyst there is even no difference in performance if the streams are mixed or not, but the power densities generated are still needed to be improved. Summing up, the two tolerant cathode materials synthesized in this work can pave the way for the development of very small and low cost fuel cells, such as nanofluidic fuel cells.

5.2. Performance study in a formic acid microfluidic fuel cell system with Pt/MWCNT

This chapter is based on the publication

Performance study of platinum nanoparticles supported onto MWCNT in a formic acid microfluidic fuel cell system

Jiwei Ma, Aldo S. Gago, Nicolas Alonso-Vante

J. Electrochem. Soc., 2013, 160 (8), F859-F866

<http://dx.doi.org/10.1149/2.101308jes>

Reproduced by permission of ECS- The Electrochemical Society

For the development of microfluidic fuel cell, while most attention has been given to increase the maximum power density of microfluidic fuel cell, other important aspects such as cycling performance, cell orientation and bubble effect were only partially addressed. In order to study experimentally these issues, the stability of the electrodes in the fuel cell system should be assured. In particular, the cathode has to be stable. In this study, electrochemical stability test in a microfluidic fuel cell system with HCOOH was performed for Pt/MWCNT and Pt/C. The Pt/MWCNT cathode potential in the fuel cell system depolarized 67 % less than Pt/C when increasing the applied load from 10 to 40 mA. The performance of the fuel cell with Pt/MWCNT cathode was ca. 2 times higher than Pt/C, while a constant current of 40 mA was applied for 1000 s. The results obtained show that Pt/MWCNT is a more suitable cathode for microfluidic fuel cell than that of Pt/C due to the properties of carbonaceous substrates. The Pt/MWCNT cathode was subsequently used in a formic acid microfluidic fuel cell to study several system parameters, including formic acid concentration, flow rate, cell orientation and bubble effect.

5.2.1. Results and discussion

In this work, two squared plates, two electrodes and two pieces of a multichannel structure comprise the microfluidic fuel cell. A scheme of the oxygen-breathing formic acid microfluidic fuel cell is shown in **Figure 57**.

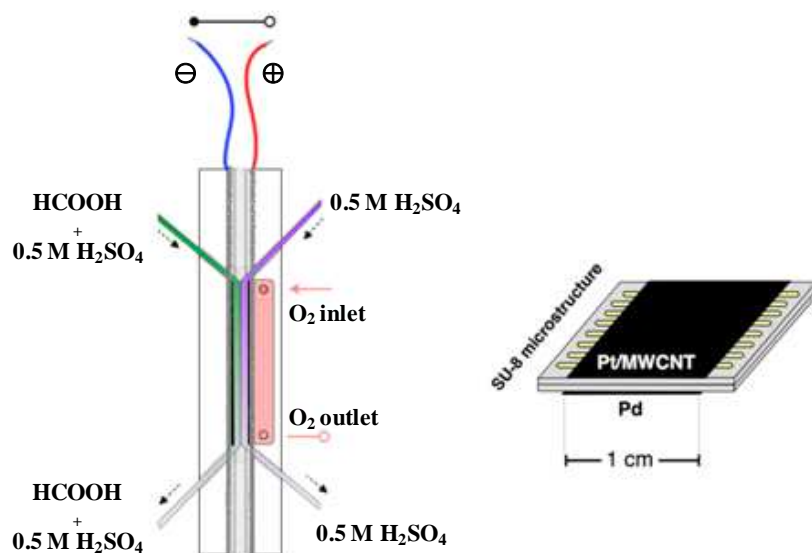


Figure 57. Scheme of the oxygen-breathing formic acid microfluidic fuel cell with Pt/MWCNT cathode and Pd anode, and two SU-8 multichannel structures.

Stability tests

To evaluate the stability of the Pt/MWCNT cathode in a microfluidic fuel cell system in comparison with a Pt/C cathode, cycling stability tests were performed using 5 M HCOOH. The corresponding j-E characteristics of cycling performance are shown in **Figure 58a** for the first 10-cycle, the similar maximum power density was obtained at 23 and 22 mW cm⁻² respectively for Pt/MWCNT and Pt/C in the fuel cell system. The neglected performance difference comes from cathode as shown in **Figure 58b**. Then, we applied a fixed constant current, I_p (10 mA and 40 mA), the power density and E_{cat} versus time curves are shown in **Figures 58c** and **d**. We observed that applying a load for generating 10 mA, the cell performance remained stable with time for both cathodes. However, if the load is low enough to produce 40 mA, then the power density dropped from 17 mW cm⁻² to 3.5 mW cm⁻² for Pt/C

and from 16.5 mW cm^{-2} to 6.5 mW cm^{-2} for Pt/MWCNT. After, 40 mA current was applied for 1000 s, the power density of Pt/MWCNT is around 2 times higher than the Pt/C. In addition, E_{cat} of Pt/MWCNT depolarizes 67% less than Pt/C when the applied current switching from 10 mA to 40 mA. The loss of the cathode performance is lower with Pt/MWCNT than with the Pt/C, when the fuel cell generates more electrical current. Thus, the stability and oxygen transport were improved using MWCNT as support. The use of MWCNT allows a quick replenishing of the depletion zone with O_2 that on Vulcan XC-72. The Pt/MWCNT is therefore a more suitable cathode for microfluidic fuel cells than Pt/C.

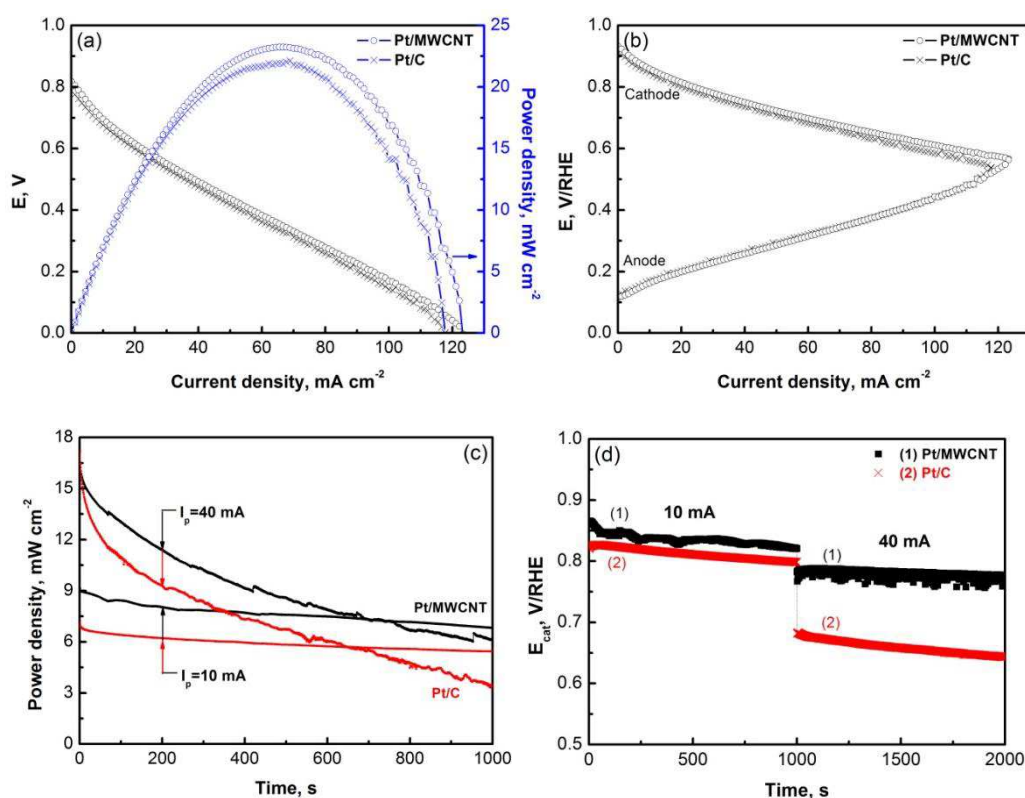


Figure 58. (a) First 10-cycle of current-potential and power density curves, and (b) anodic and cathodic potentials versus RHE curves; (c) "discharging" power density, and (d) cathode potential at fixed currents of 10 mA and 40 mA after 10-cycle cycling performance for Pt/MWCNT and Pt/C cathodes versus Pd-black anode, respectively.

Fuel concentration

The current-potential and power density characteristics of the microfluidic fuel cell with Pt/MWCNT cathode, using different concentrations of HCOOH in $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ electrolyte

are shown in **Figure 59a**. We observed that with 1 M HCOOH there is not enough species to be oxidized on the Pd-black anode. As a result the open circuit potential (OCP) of the anode is high compared to 5 M and 10 M HCOOH. With 1 M HCOOH the maximum current density (j_{\max}) attained was 27 mA cm^{-2} . The anode depolarized quickly due to the mass transport limitations resulting in a small power density of 5 mW cm^{-2} . With 5M HCOOH the fuel cell delivered a maximum current and power density of 102 mA cm^{-2} and 23 mW cm^{-2} , respectively. Finally, at 10 M HCOOH, the maximum current and power density dropped to 43 mA cm^{-2} and 9.5 mW cm^{-2} . This drop can be attributed to lowering of the conductivity of the anode stream at higher concentration of formic acid and some fuel crossover effect from the anode to the cathode stream [1], leading to the formation of a mixed-potential at the cathode.

Figure 59b shows the individual cathodic and anodic performance for the experiment with different concentration of formic acid as the fuel. It shows clearly that mass transport limitations at the anode and crossover issues at cathode depend on the fuel concentration. However, this relation is opposite for both phenomena [5,6]. Increasing HCOOH will replenish the depletion zone of the anode more efficiently and the fuel utilization will be higher [1,7]. Conversely, when using high concentrated formic acid more organic molecules diffuse from the anolyte to the catholyte producing a mixing zone [4,7]. Furthermore, the conductivity of the electrolyte decreases with high HCOOH and the internal resistance of the cell increases [5]. Increasing the flow speed of the cathode stream[8] or using a nanoporous separator [9] can diminish the rate of fuel crossover. The negative effect in microfluidic fuel cells can be also overcome by using tolerant and selective cathode catalysts [10-12]. Finally, the optimal fuel concentration will also depend on the design characteristics of the fuel cell such as the length of the microchannel, the distance between the anode and the cathode, the type of GDL used, etc.[13]. From Figure 59b we can also observe that the anode current-

potential curve has been severely depolarized. The reason of this depolarization is related to the stability of the system and, more precisely, to the stability of the anode. The stability of the anode depends on the mass transport and CO₂ generation. This later issue is discussed in the next subsection.

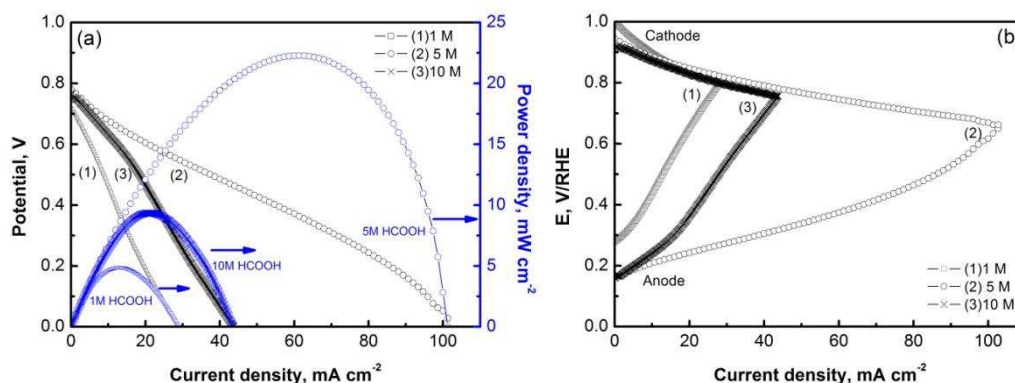


Figure 59. (a) Current-potential and power density curves of the fuel cell (b) anodic and cathodic potentials versus RHE with Pt/MWCNT cathode versus Pd-black anode with HCOOH (1 M, 5 M, and 10 M), and 0.5 M H₂SO₄ was the base electrolyte.

Flow rate

We have studied that influence of flow rate with 2.2, 3.4 and 6.3 mL min⁻¹, as shown in **Figure 60**. In **Figure 60**, the current and power performance first increase and then decrease with the increasing flow rate. We consider that increasing flow rate can widen the distance between the fuel and oxidant, and thus, decrease the diffusive rate of the H⁺ generation at the anode towards the cathode, therefore increasing the internal resistance of the fuel cell. The first step increase can be attributed to the increase of the open circuit potential being more effective than the increase of the internal resistance. From the results, we obtained the best performance with 3.4 mL min⁻¹ flow rate. Meanwhile, we noticed that even at 2.2 mL min⁻¹ flow rate, we did not observe significant fuel cross-over effect at cathode side. However at 6.3 mL min⁻¹ the anode depolarized rapidly. This negative effect is attributed to CO₂ bubble formation and flooding of Pd-black catalyst. Furthermore, according to the following relation [14]:

$$j_L = 1.47nFC(DA/b)^{2/3}V^{1/3} \quad (49)$$

where n is the number of electrons, F is the constant of Faraday (96500 C), C is the concentration (5 mol L⁻¹), D is the diffusion coefficient (1.4 x 10⁻⁶ cm² s⁻¹), A is the electrode area (0.75 cm²), b is the channel width (0.75 cm) and V is the flow rate (3.4 mL min⁻¹). Then the limiting current density $j_L = 92$ mA cm⁻² is obtained for our particular cell architecture used in this work. From **Figure 61** we can observe that the experimentally measured j_L is 90 mA cm⁻², which is in good agreement with the calculated j_L .

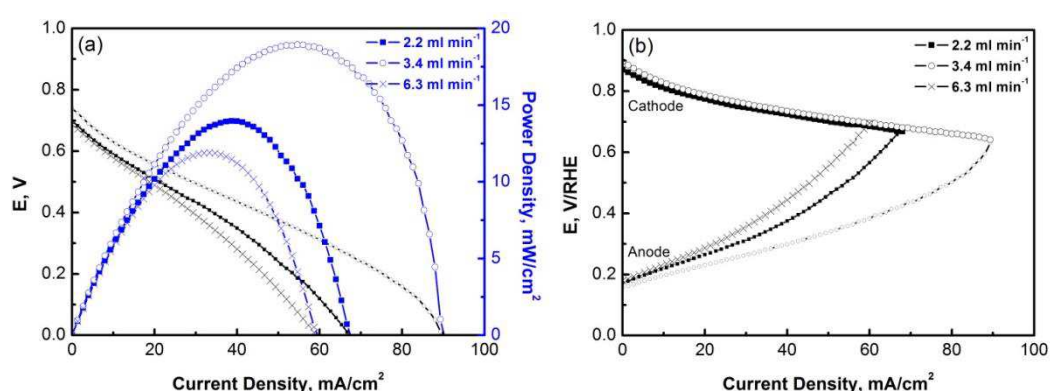


Figure 60. Current-potential curves of the fuel cell with Pt/MWCNT cathode and Pd-black anode at different flow speeds. 5 M HCOOH was used as fuel and 0.5 M H₂SO₄ as electrolyte.

Bubble effect and orientation dependence

According to Eq. (50), the oxidation of HCOOH on Pd-black nanoparticles of the anode produces CO₂. When the ohmic resistance of the charge applied to the fuel cell is low, a large amount of CO₂ bubbles comes out from the anode outlet. These bubbles can be observed with naked eye. This phenomenon in microfluidic fuel cells is known as the bubble-effect [15,16]. We studied the bubble-effect using two different Pd-black anodes. Both had the same quantity of Pd nanoparticles but one of them had some drops of Nafion[®] solution on top (ca. 10 μL). The j - E and power density curves of the fuel cell, having the anode with and without drops of Nafion[®] are shown in **Figures 61a** and **b**, respectively. The formation of CO₂ bubbles greatly perturbs the stability of the anode potential. Consequently, the performance of the fuel cell

(E_{cell}) is also affected. The perturbation can be explained in terms of the shear velocity (v) of a CO_2 bubble. Such parameter can be calculated according to:

$$v = \frac{V}{LH} \quad (50)$$

where V is the flow rate, L the width and H the height of the micro-channels. Taking $V = 3.4 \text{ mL min}^{-1}$, $L = 750 \text{ }\mu\text{m}$ and $H = 250 \text{ }\mu\text{m}$, a shear velocity $v = 30 \text{ cm s}^{-1}$ is obtained for the particular channel geometry used in this work. The distance between the beginning of the surface of the Pd-black anode and exit of the CO_2 is about 1 cm. Therefore, it can be estimated that a residence time of the bubble is around 0.033 s. This time is long enough to perturb the laminar flow at the depletion zone of the anode, causing turbulence and points of no contact at the liquid-solid interface. Indeed, the bubble generation in the microchannels alters the flow field completely and causes the increase in the mixing of the two inlet streams [15]. The perturbation by the CO_2 bubbles is reflected by the increasing noise of the E_{cell} , particularly at j_{max} . As expected, the CO_2 bubbles are favorably generated at high current densities. When the fuel cell is short-circuited the generated bubbles in the microfluidic system are easily trapped or accumulated in the microporous spaces of anode. The bubble-effect becomes more obvious when using an anode with drops of Nafion[®] solution on the surface, see **Figures 61a**. In this case, we observed that CO_2 had even more difficulty to escape. Indeed, the excess of polymer blocks the porous sites inside the GDL of the anode. Nevertheless, the maximum power density of the fuel cell was similar with and without Nafion[®] drops.

The performance of the fuel cell with two different orientations ($\pm y$ directions) had been investigated and the obtained results are presented in **Figure 62**. The force of gravity points out towards the $-y$ direction. **Figure 62a** presents the j - E and power density characteristics when the liquid was introduced into the cell from $-y$ to $+y$ direction, i.e. from the bottom to the top of the fuel cell. **Figure 62b** shows the situation when the liquid was introduced from

+y to -y direction, i.e. from the top to the bottom. In the first case (-y direction), a power density of 23 mW cm^{-2} was achieved at 60 mA cm^{-2} . In the second case (+y direction) the power density decreased $20 \pm 2 \text{ mW cm}^{-2}$. This corresponds to a loss in performance of ca. 18 %. The hydrostatic pressure always pushes the CO_2 bubbles upwards. The shear velocity, v , of a CO_2 bubble decreases significantly by the double effect of the force of gravity and the external flow rate force. Consequently the bubble-effect is more visible and it produces more noise at a cell voltage close to j_{max} . The influence of the orientation of microfluidic fuel cell has been simulated by Xuan et al.[17] and the results presented herein are in good agreement with such simulations.

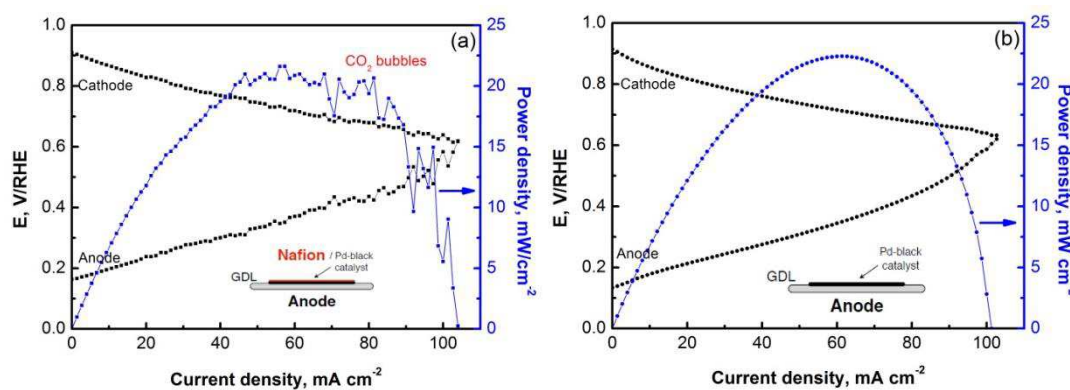


Figure 61. Current-potential and power density curves of the fuel cell with Pt/MWCNT cathode and Pd-black anode (a) with and (b) without drops of Nafion® on top of the anode.

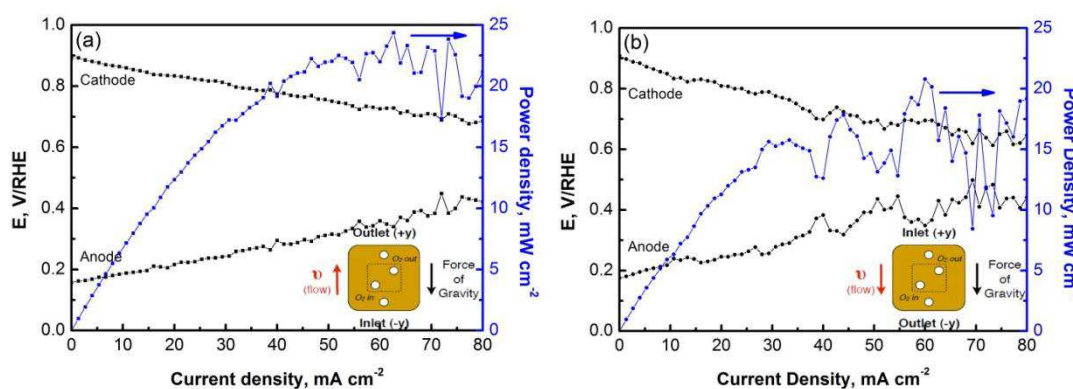


Figure 62. Orientation dependence: (a) inlet down (-y), outlet up (+y); (b) inlet up (+y) and outlet down (-y) of the fuel cell with Pt/MWCNT cathode and Pd-black anode. This latter had drops of Nafion® on top of the anode.

Summing up, time-dependent experiments of microfluidic fuel cells are strongly affected by the mass transport and CO₂ formation (bubbles) at the anode, orientation of the system and fuel crossover at the cathode. A CO₂-transpiring anode is required to avoid the loss in performance of the fuel cell with time. The stability of the cathode depends on the degree of poisoning by the fuel (fuel crossover). The overall performance depends on the carbon substrate that is used for supporting the catalytic nanoparticles.

Microchannel geometry study

In this study, the influence of microchannel geometry on performance was investigated. The influence of microchannel with exposed surface and numbers of microchannel on power and current output was studied, as shown in **Figure 63**. The maximum power density outputs of 14.5, 22 and 23 mW cm⁻² at current density outputs of 60, 118 and 122 mA cm⁻² were achieved for 0.5, 0.6 and 0.75 cm² exposed surface of microchannel. While the performance output consistently increases with exposed surface of microchannel, 160 % increase in fuel cell performance from 0.5 cm² to 0.6 cm². However, both the maximum current and power densities at exposed surface of microchannel of 0.6 and 0.75 cm² are similar, which are very comparable or better than the current and power densities typically obtained for Nafion-based DMFC [18]. From the individual electrode polarization curves, the anode performance per unit area improved with increasing the exposed surface of microchannel. The 0.6 and 0.75 cm² had later onsets of mass transport losses around 110 mA cm⁻², as compared to the 0.5 cm² of exposed surface, which had onset of mass transport losses in the range of 50-60 mA cm⁻². Furthermore, when the same exposed surface ca. 0.6 cm² were used in fuel cell with increasing numbers of microchannel, the similar power and current densities were obtained.

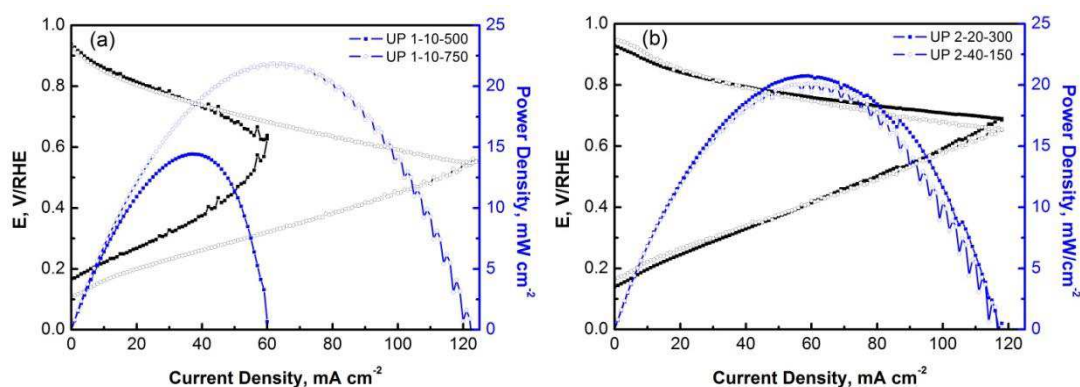


Figure 63. Microchannel geometry influence: (a) UP 1-10-500 (exposed surface: 0.5 cm²) and UP 1-10-750 (exposed surface: 0.75 cm²); (b) UP 2-20-300 (20 numbers of microchannel with exposed surface ca. 0.6 cm²) and UP 2-40-150 (40 numbers of microchannel with exposed surface ca. 0.6 cm²) in a LFEC with Pt/MWCNT cathode and Pd-black anode.

5.2.2. Conclusion

Cathode Pt/MWCNT catalyst, for a microfluidic fuel cell, that uses HCOOH, were synthesized by the carbonyl chemical route. The electrochemical characteristics were similar as the conventional Pt/C catalyst, but Pt/MWCNT showed a better electrochemical stability in the fuel cell systems. A similar maximum power density of 23 mW cm⁻² was achieved when using 5M HCOOH for both Pt/MWCNT and Pt/C catalysts. With a constant load of 40 mA, the fuel cell with Pt/MWCNT doubled the performance of the system provided with a Pt/C. Switching the load from 10 mA to 40 mA, the Pt/MWCNT cathode potential depolarizes 67% less than the Pt/C. The catalyst stability was correlated with the properties of carbon substrates. The performance in the microfluidic fuel cell with Pt/MWCNT cathode was studied by varying the fuel concentration, flow rate and cell orientation. It was found that the loss in performance was mainly due to mass transport limitations and the low stability of the Pd-black anode. The bubbles of CO₂ from the HCOOH greatly perturbed the stability of the anode potential. When the shear velocity of the flows was in the opposite direction to the gravity force, the CO₂ bubbles perturbed less the current at the anode. Alternatively, the influence of microchannel geometry will allow establishing the state-of-the-art architecture in the development and optimization of other microfluidic photo or electrochemical reactors.

Résumé du chapitre et Conclusions

Les catalyseurs tolérants au méthanol (Pt_xTi_y et Pt_xSe_y) dont la synthèse et les propriétés physico-chimiques ont été reportées au chapitre 4 ont été testés dans des piles à combustible microfluidique à méthanol directe présentant deux différentes configurations.

Le premier système étudié est une micropile à combustible à flux laminaire (LFFC) dans laquelle deux flux ne se mélangeant pas s'écoulent à l'intérieur de microcanaux. Le premier flux contient l'électrolyte support tandis que le second contient le combustible et l'électrolyte support. L'utilisation d'une cathode poreuse (carbone Toray sur lequel les catalyseurs sont déposés) permet l'alimentation de la pile en dioxygène. Les microcanaux utilisés de géométrie contrôlée sont réalisés par lithographie UV d'un matériau polymère (SU-8). Chaque plaque de SU-8 comprend plusieurs canaux parallèles. Le second système utilise le même type de microcanal que le système détaillé précédemment. La seule différence réside dans l'alimentation de la pile en combustible. En effet, dans ce système un seul flux contenant à la fois l'électrolyte et le combustible (méthanol) à la concentration de 5 M est utilisé. L'utilisation de ce type de système nécessite bien évidemment l'emploi d'un catalyseur cathodique tolérant au méthanol. Les performances des catalyseurs synthétisés (Pt_xTi_y/C et Pt_xSe_y/C) seront étudiées dans les deux types de système et comparées à celles obtenues en utilisant un catalyseur classique Pt/C . Ces performances seront quantifiées en observant à la fois la valeur de la puissance maximale obtenue avec le système LFFC et en calculant le pourcentage de perte (en ce qui concerne la valeur de la densité de puissance maximale) occasionnée par l'utilisation du système MRFC.

La performance obtenue dans le système LFFC avec un catalyseur cathodique de type Pt/C est de $5,7 \text{ mW.cm}^{-2}$. Cette performance est certes supérieure à ce qui est obtenue en employant des catalyseurs tels que Pt_xTi_y/C 875 °C, Pt_2Se ou bien encore Pt_5Se . Les performances

obtenues avec ces catalyseurs sont en effet respectivement de $4,6 \text{ mW.cm}^{-2}$, $1,8 \text{ mW.cm}^{-2}$ et $3,7 \text{ mW.cm}^{-2}$.

Cependant l'utilisation d'un catalyseur cathodique à base de platine dans le système MRFC conduit à une perte de densité de puissance maximale d'environ 80% par rapport à ce qui peut être obtenu dans le système LFFC. L'emploi de catalyseurs hautement tolérants au méthanol permet de minimiser ces pertes de densité de puissance. En effet, les performances obtenues dans le système MRFC sont respectivement de $2,7 \text{ mW.cm}^{-2}$, $1,7 \text{ mW.cm}^{-2}$ et 3 mW.cm^{-2} en utilisant les catalyseurs Pt_xTi_y 875 °C, Pt_2Se et Pt_5Se . Ces valeurs de densité de puissance maximale correspondent à des pertes en puissance respectives de 41%, 6% et 19%. Par voie de conséquence, l'emploi de ces catalyseurs hautement tolérants à la présence de méthanol permet d'envisager la réalisation de piles à combustible non plus microfluidiques mais nanofluidiques dans lesquelles le mélange des réactifs n'affectera que peu les performances de la pile ainsi fabriquée.

Dans la deuxième partie de ce chapitre, les paramètres intrinsèques affectant les performances d'une pile LFFC à acide formique ont été étudiés en utilisant des catalyseurs stables. Le catalyseur employé à l'anode est un catalyseur commercial Pd noir tandis que celui utilisé à la cathode est constitué de nanoparticules de platine synthétisées par voie carbonyle et déposées sur nanotubes de carbone. Notons que les performances électriques obtenues en utilisant un catalyseur cathodique de type Pt/MWCNT sont similaires à celles obtenues en utilisant un catalyseur Pt/C (densité de puissance maximale de 23 mW.cm^{-2}). Cependant, le catalyseur Pt/MWCNT montre une meilleure stabilité que le catalyseur Pt/C au cours du fonctionnement de la pile. La remarquable stabilité de ce catalyseur sous conditions de fonctionnement est associée aux propriétés physico-chimiques du support. Dans la suite de cette étude, l'effet de l'orientation de la pile, de la géométrie des micro-canaux, du débit et de la concentration en combustible sur la densité de puissance maximale du système ont été étudiées.

Il s'avère qu'une augmentation de la concentration en acide formique permet d'optimiser l'utilisation du combustible en diminuant les dimensions géométriques de la zone de déplétion. Cependant, une telle augmentation engendre également une augmentation du phénomène d'entrecroisement de combustible ainsi qu'une augmentation de la résistance interne de la pile résultant de la baisse de conductivité de l'électrolyte. En conséquence de ces différents phénomènes la densité de puissance maximale de la pile passe de 23 à 9,5 mW.cm⁻² lorsque la concentration en acide formique passe de 5 à 10 M.

L'augmentation du débit à l'intérieur des microcanaux est responsable dans un premier temps d'une augmentation de la densité de puissance maximale suivie d'une diminution. Ceci peut être expliqué en faisant appel à deux phénomènes physiques ayant un effet opposé sur la valeur de la densité de puissance maximale. Le premier d'entre eux est l'augmentation de la tension à circuit ouvert de la pile avec l'augmentation du débit. Le second est la diminution de la vitesse de diffusion des ions H⁺ avec l'augmentation du débit. Ce dernier phénomène mène à une augmentation de la valeur de la résistance interne de la pile. En étudiant les données électriques enregistrées à des débits de 2,2 ; 3,4 et 6,3 mL.min⁻¹, il est possible de conclure que le débit optimal est de 3,4 mL.min⁻¹. La densité de puissance maximale alors obtenue est de 19 mW.cm⁻².

D'autre part, la performance du système est affectée par la formation de bulles de CO₂ consécutive à l'oxydation du combustible. Ces bulles perturbent le potentiel de l'anode affectant ainsi la tension, de la pile. De plus, la formation de ces bulles altère l'écoulement au sein des microcanaux et favorise le mélange des deux flux. Une modification de l'orientation de la pile peut permettre d'améliorer l'évacuation des bulles de CO₂ formées. Ceci peut être visualisé en modifiant le sens d'écoulement au sein des microcanaux et en regardant l'intensité du bruit affectant les signaux électriques lorsque la densité de courant traversant le circuit électrique correspond à la densité de puissance maximale délivrée par le système.

Lorsque l'écoulement s'effectue de la partie inférieure jusqu'à la partie supérieure des microcanaux, il semble que les bulles de CO_2 s'évacuent de manière plus aisée. Ceci se traduit par une réduction du bruit observé sur la courbe décrivant l'évolution de la densité de puissance en fonction du courant traversant le circuit électrique. De plus, une évacuation facilitée des bulles de CO_2 formées mène à une augmentation de la densité de puissance du système.

Les études menées dans cette dernière partie permettent d'avoir une compréhension globale des paramètres affectant les performances d'une pile à combustible à écoulement laminaire et sont importantes dans le but d'optimiser les systèmes développés jusqu'alors.

References:

1. Jayashree RS, Gancs L, Choban ER, Primak A, Natarajan D, Markoski LJ, Kenis PJA (2005) Air-Breathing Laminar Flow-Based Microfluidic Fuel Cell. *J Am Chem Soc* 127 (48):16758-16759
2. Esquivel JP, Senn T, Hernández-Fernández P, Santander J, Lörgen M, Rojas S, Löchel B, Cané C, Sabaté N (2010) Towards a compact SU-8 micro-direct methanol fuel cell. *J Power Sources* 195 (24):8110-8115
3. Weinmueller C, Tautschnig G, Hotz N, Poulikakos D (2010) A flexible direct methanol micro-fuel cell based on a metalized, photosensitive polymer film. *J Power Sources* 195 (12):3849-3857
4. Sprague IB, Byun D, Dutta P (2010) Effects of reactant crossover and electrode dimensions on the performance of a microfluidic based laminar flow fuel cell. *Electrochim Acta* 55 (28):8579-8589
5. Rice C, Ha S, Masel RI, Waszczuk P, Wieckowski A, Barnard T (2002) Direct formic acid fuel cells. *J Power Sources* 111 (1):83-89
6. Jeong K-J, Miesse CM, Choi J-H, Lee J, Han J, Yoon SP, Nam SW, Lim T-H, Lee TG (2007) Fuel crossover in direct formic acid fuel cells. *J Power Sources* 168 (1):119-125
7. Bazylak A, Sinton D, Djilali N (2005) Improved fuel utilization in microfluidic fuel cells: A computational study. *J Power Sources* 143 (1–2):57-66
8. Jayashree RS, Yoon SK, Brushett FR, Lopez-Montesinos PO, Natarajan D, Markoski LJ, Kenis PJA (2010) On the performance of membraneless laminar flow-based fuel cells. *J Power Sources* 195 (11):3569-3578
9. Hollinger AS, Maloney RJ, Jayashree RS, Natarajan D, Markoski LJ, Kenis PJA (2010) Nanoporous separator and low fuel concentration to minimize crossover in direct methanol laminar flow fuel cells. *J Power Sources* 195 (11):3523-3528
10. Gago AS, Morales-Acosta D, Arriaga LG, Alonso-Vante N (2011) Carbon Supported Ruthenium Chalcogenide as Cathode Catalyst in a Microfluidic Formic Acid Fuel Cell. *J Power Sources* 196 (3):1324-1328
11. Gago AS, Gochi-Ponce Y, Feng Y-J, Esquivel JP, Sabaté N, Santander J, Alonso-Vante N (2012) Tolerant chalcogenide cathodes of membraneless micro-fuel cells. *ChemSusChem* 5 (8):1488–1494

12. Gago AS, Timperman L, Alonso-Vante N (2011) Ru_xSe_y cluster-like as cathode catalyst in a formic acid laminar flow fuel cell. Paper presented at the European Fuel Cell Forum 2011, Kultur- und Kongresszentrum Luzern Lucerne/Switzerland, Jul 12
13. Thorson MR, Brushett FR, Timberg CJ, Kenis PJA (2012) Design rules for electrode arrangement in an air-breathing alkaline direct methanol laminar flow fuel cell. *J Power Sources* 218 (0):28-33
14. Bard AJ, Faulkner LR (2001) *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, vol Chapter 11. Wiley, New York
15. Shyu J-C, Wei C-S, Lee C-J, Wang C-C (2010) Investigation of bubble effect in microfluidic fuel cells by a simplified microfluidic reactor. *Appl Therm Eng* 30 (13):1863-1871
16. Shyu J-C, Huang C-L (2011) Characterization of bubble formation in microfluidic fuel cells employing hydrogen peroxide. *J Power Sources* 196 (6):3233-3238
17. Xuan J, Leung MKH, Leung DYC, Wang H (2012) Towards orientation-independent performance of membraneless microfluidic fuel cell: Understanding the gravity effects. *Appl Energy* 90 (1):80-86
18. Baglio V, Stassi A, Modica E, Antonucci V, Aricò AS, Caracino P, Ballabio O, Colombo M, Kopnin E (2010) Performance comparison of portable direct methanol fuel cell mini-stacks based on a low-cost fluorine-free polymer electrolyte and Nafion membrane. *Electrochim Acta* 55 (20):6022-6027

Chapitre VI

Conclusions et Perspectives

Au cours de ce travail de thèse, différentes voies permettant de réaliser une modification du comportement catalytique (activité, stabilité, tolérance) d'une surface de platine ont été étudiées. Ce changement de comportement du site catalytique a été réalisé par:

- Effet de support;
- Alliage avec un métal de transition 3d (titane);
- Modification de la surface du catalyseur à l'aide d'un élément chalcogène (sélénium).

Ces matériaux développés ont été finalement utilisés en tant que cathode dans une pile à combustible microfluidique à méthanol directe ou à acide formique directe.

Les effets induits par ces modifications sur les propriétés électroniques du matériau catalytique, et leurs implications sur son activité catalytique ont été étudiés au même titre que sa stabilité et sa tolérance vis-à-vis de petites molécules organiques. Les études ont été menées dans le but de présenter un nouveau paradigme des relations structure-activité, structure-tolérance et structure-stabilité gouvernant le comportement catalytique d'une surface de platine. Les expériences ont par voie de conséquence été conduites de façon à pouvoir séparer les effets catalytique induits par le support, de ceux induits par un effet d'alliage ou bien encore par coordination des atomes de surface avec un élément chalcogène. La connaissance acquise s'avèrera utile dans le but de développer des électrocatalyseurs possédant des propriétés prédéfinies.

Dans la première partie de ce travail, l'effet du matériau support sur le comportement catalytique de nanoparticules de platine a été étudié. La question motrice a été de savoir comment la nature et les propriétés physico-chimiques du matériau support peuvent affecter l'activité et la stabilité d'un électrocatalyseur. Dans cette étude, les nanoparticules de platine

ont été synthétisées en utilisant une méthode permettant la nucléation hétérogène des nanoparticules de platine à la surface du matériau support par voie carbonyle et par photodéposition. Quel que soit le support considéré (composite TiO_2 -carbone, matériaux carbonés), les caractérisations physico-chimiques et électrochimiques réalisées ont montré l'existence d'une interaction forte métal-support, responsable d'une modification des propriétés électroniques du platine. Cette augmentation de densité électronique sur le platine a été visualisée par spectroscopie de photoélectrons X et a été électrochimiquement sondée en réalisant des expériences de « CO stripping ». Dans le cas des supports carbonés, la magnitude de l'interaction métal-support peut être reliée au degré de graphitisation du matériau et plus particulièrement à la taille des cristallites dans le plan donnant une mesure de la distance moyenne entre les défauts. La magnitude de cette interaction peut également être quantifiée par le rapport d'aire des deux pics observés lors des expériences de « CO stripping ». Cette interaction forte est également à l'origine d'une augmentation de la stabilité des catalyseurs sous cyclage en potentiel. Dans le cas des supports TiO_2 -C, cette interaction forte est observée lorsque les clusters de platine sont sélectivement déposés à la surface des sites oxyde. Il est donc nécessaire de réaliser ce dépôt sélectif en utilisant un processus tel que la photo-génération des paires électrons-trous. De plus, l'utilisation de ces supports en électrocatalyse nécessite qu'ils possèdent une conduction électronique élevée. Ceci est obtenu grâce à la réalisation d'une jonction ohmique entre le TiO_2 et le carbone lors de la synthèse du composite. Les matériaux de type $\text{Pt/TiO}_2/\text{C}$ montrent une stabilité accrue sous cyclage en potentiel accompagnée d'une activité catalytique augmentée (en comparaison de ce qui est obtenu avec un matériau de type Pt/C) vis-à-vis de la réaction de réduction du dioxygène en milieu acide. Ces matériaux offrent donc une perspective intéressante dans le cadre du développement de catalyseurs cathodiques présentant une charge réduite en platine pour des applications dans des piles à combustible basse température.

Dans la seconde partie de ce travail de thèse, l'effet de la modification des centres catalytiques de platine par un métal de transition 3d (titane) ou bien par coordination avec un élément chalcogène (sélénium) sur son activité vis-à-vis de la réaction de réduction du dioxygène en milieu acide et vis-à-vis de sa tolérance envers une molécule organique (méthanol) a été étudié. Au cours de cette étude, des nanoparticules à base de platine et de titane ont été synthétisées grâce à une modification de la synthèse par voie carbonyle. Les nanomatériaux ainsi obtenus ont fait l'objet de traitement thermique post-synthèse. L'effet de la température de traitement sur la structure du matériau, sur son activité catalytique ainsi que sur sa tolérance a été étudié. Les résultats obtenus montrent que les matériaux traités à 875°C exhibent une remarquable activité vis-à-vis de la réaction de réduction du dioxygène accompagnée d'une excellente tolérance au méthanol. Ceci peut être relié aux propriétés structurales du matériau catalytique. En effet, le traitement thermique réalisé à 875°C entraîne la formation d'une structure homogène en composition dont les propriétés de surface permettent une inhibition quasi-complète de la réaction d'oxydation du méthanol. Un catalyseur actif vis-à-vis de la réaction de réduction du dioxygène et tolérant au méthanol peut également être obtenu en modifiant la surface de nanoparticules de platine avec un élément chalcogène tel que le sélénium. L'activité du catalyseur obtenu ainsi que sa tolérance vis-à-vis de petites molécules organiques peuvent être modulées en jouant sur la quantité de sélénium coordonnée sur la surface catalytique. Ce paramètre peut en effet être modifié en réalisant des oxydations contrôlées du sélénium lié à la surface de platine.

Dans un dernier temps, les matériaux synthétisés ont été utilisés en tant que catalyseur cathodique dans une pile microfluidique à combustible directe multicanaux présentant deux configurations distinctes:

- Pile microfluidique à écoulements laminaires (LFFC);
- Pile microfluidique aux réactifs mélangés (MRFC).

Les microcanaux utilisés dans ces piles sont réalisés en SU-8 (matériau polymère) et obtenus par photolithographie UV. Les piles à combustible de type LFFC les plus performantes sont celles utilisant le platine comme cathode. Cependant, dans les systèmes aux réactifs mélangés, les piles réalisées, utilisant des catalyseurs cathodiques tolérants, exhibent des performances électriques bien plus élevées que celles utilisant un catalyseur de type Pt/C. Ce gain de performance peut être associé à un quasi non-dépolarisation de la cathode phénomène communément observé en raison de l'entrecroisement de combustibles lorsque des catalyseurs non tolérants au combustible utilisé sont employés. La dernière partie de ce manuscrit traite des paramètres dont la variation affecte significativement les performances électriques d'une pile de type LFFC utilisant l'acide formique en tant que combustible. Ainsi, l'étude de l'effet de la largeur des canaux, de l'effet de l'orientation de la pile, de l'effet de la concentration en combustible et de l'effet du débit utilisé a été réalisée. Les résultats obtenus aux cours de cette thèse permettent de tirer quelques enseignements et d'entrevoir la direction à emprunter dans le but de synthétiser des électrocatalyseurs plus stables et plus actifs pouvant être insérés dans une pile à combustible. Tout d'abord, le choix du support n'est pas à négliger lors de la confection d'un électrocatalyseur. Ce dernier peut être à la fois responsable d'une augmentation d'activité catalytique et d'un accroissement de la stabilité de l'électrocatalyseur. Afin de bénéficier d'un effet de support, il semble de plus nécessaire de réaliser la croissance des matériaux catalytiques après une étape de nucléation hétérogène à la surface du support. L'interaction entre un métal et un support carboné, pourtant peu étudié jusqu'alors, est d'un intérêt bien particulier. En effet, les supports carbonés présentant un degré de graphitisation élevé peuvent être responsables d'une modification de la tolérance de nanoparticules de platine vis-à-vis du CO. Ainsi, il serait intéressant d'étudier d'autres supports carbonés « graphitiques » tels que les oxydes de graphène réduits (OGR). En outre, ce type d'étude permettrait d'améliorer la compréhension fondamentale de l'interaction forte

Pt-C. Ces matériaux carbonés présentant un important degré de graphitisation semblent plus stables sous cyclage en potentiel que des matériaux carbonés désordonnés. Ainsi, ces matériaux pourraient être utilisés afin de réaliser des matériaux composites de type TiO_x/C plus résistants à la corrosion. La stabilité d'électrocatalyseurs permettant de réaliser la réaction de réduction du dioxygène s'en trouverait ainsi accrue. De plus, ces matériaux composites pouvant montrer un photocourant sous illumination UV, il serait intéressant d'étudier l'effet d'un rayonnement UV sur la performance catalytique d'un matériau de type Pt/ TiO_x -OGR vis-à-vis de diverses réactions électrocatalytiques.

Les catalyseurs cathodiques synthétisés (Pt-Ti, Pt_xSe_y) au cours de ce travail de thèse pourraient être couplés à des supports carbonés graphitiques ou à des composites carbon-oxydes dans le but d'améliorer leur performance catalytique intrinsèque vis-à-vis de la réaction de réduction du dioxygène. De plus, la tolérance élevée de ces catalyseurs, vis-à-vis du méthanol permet d'envisager la conception de piles à combustible directe nanofluidique comportant des canaux de taille nanométrique.

Liste des Figures et des Tableaux

Liste des figures

Figure 1. Les différents types de piles à combustible.

Figure 2. Schéma de fonctionnement d'une pile à combustible directe.

Figure 3. Caractéristiques courant-potentiel d'une anode à combustible et d'une cathode à oxygène.

Figure 4. Schéma de la pile à combustible microfluidique auto-transpirante avec air (à gauche) ou avec O₂ (à droite).

Figure 5. Schéma illustrant l'effet des différentes pertes de tension sur la différence de potentiel aux bornes d'une pile microfluidique.

Figure 6. Interface liquide-liquide dans une pile microfluidique «auto-transpirante».

Figure 7. Schéma des mécanismes de la réaction de réduction du dioxygène sur les catalyseurs à base de Pt ou alliage de Pt.

Figure 8. Schéma de la méthode de la synthèse sol-gel.

Figure 9. Schéma de la méthode de synthèse par procédé CVD.

Figure 10. Schéma du montage et du procédé de la synthèse photo-déposition.

Figure 11. Schéma du procédé et du montage utilisé pour réaliser la synthèse carbonyle.

Figure 12. Schéma de la méthode de la sélénisation dans un solvant aqueux.

Figure 13. Schéma de la cellule pour les mesures de DRX en transmission [17] (Chapitre II).

Figure 14. Schéma de la préparation de l'encre catalytique et de l'électrode de travail.

Figure 15. Schéma du montage de la cellule électrochimique.

Figure 16. Analyse d'un voltammogramme cyclique d'un catalyseur Pt/C synthétisé par voie carbonyle enregistré à 25 °C à une vitesse de variation du potentiel de 50 mV.s⁻¹, en milieu H₂SO₄ 0,5 M sous atmosphère d'azote.

Figure 17. Schéma de la convection de l'électrolyte sur l'électrode en rotation. Les flèches représentent les lignes de courant de l'électrolyte; vue de côté en coupe (à gauche), vue de dessous (à droite).

Figure 18. Voltammogramme enregistré avec un catalyseur Pt/C synthétisé par voie carbonyle dans un milieu électrolytique (H_2SO_4 0,5 M) saturé en dioxygène à une vitesse de rotation de l'électrode de 900 rpm et à une température de 25 °C. La vitesse de variation linéaire de potentiel est de 5 mV s^{-1} .

Figure 19. Schéma du circuit équivalent pour la modélisation des courbes d'impédance.

Figure 20. Schéma de la cellule spectroélectrochimique utilisée.

Figure 21. Schéma de la pile à combustible à écoulement laminaire (LFEC) multicanaux.

Figure 22. Masques pour la fabrication des structures avec les microcanaux par lithographie UV.

Figure 23. Wafer en Si présentant les structures avec microcanaux.

Figure 24. (a) Capacitance extracted from Bode diagram simulation as a function of the applied potential. (b) Impedance spectroscopy measurements - Bode plot at 0.4 V/RHE of 5 wt% TiO_2/C , 10 wt% TiO_2/C and 20 wt% TiO_2/C in nitrogen-saturated 0.5 M H_2SO_4 at 25 °C; (c) Calculated series resistance.

Figure 25. The absorbance evolution of photo-irradiated aqueous suspensions containing: $[\text{PtCl}_6]^{2-}$, TiO_2 , and isopropanol. Schemes illustrating physical phenomena occurring in each case (panel) are given.

Figure 26. (a) TEM image for 5 wt% TiO_2/C composite; (b), (c) and (d) TEM images for Pt/5 wt% TiO_2/C , Pt/10 wt% TiO_2/C and Pt/20 wt% TiO_2/C , respectively. The platinum mass loading is fixed to 20%.

Figure 27. XRD patterns of Pt/C, Pt/5 wt% TiO_2/C , Pt/10 wt% TiO_2/C and Pt/C20 wt% TiO_2/C electrocatalysts.

Figure 28. TG-DTA curves for (1) Pt/C, (2) Pt/5 wt% TiO_2/C , (3) Pt/10 wt% TiO_2/C and (4) Pt/20 wt% TiO_2/C electrocatalysts.

Figure 29. Comparison of catalytic properties of investigated electrocatalysts. (a) CV curves recorded at 25 °C in N_2 -saturated 0.5 M H_2SO_4 at a scan rate of 50 mV s^{-1} . (b) ORR curves in an O_2 -saturated 0.5 M H_2SO_4 at a scan rate of 5 mV s^{-1} and a rotating rate of 900 rpm. (Current densities were normalized to the geometric surface of GC electrode (0.071 cm^2)). (c) Mass activity and (d) surface specific activity at 0.9 V/RHE. Mass and specific activities are given as kinetic current densities (j_k) normalized to the mass loading, and ESA of metal, respectively.

Figure 30. (a) 3000 cycles of CVs from 0.05-1.2 V/RHE at a scan rate of 50 mV/s for Pt/ TiO_2/C in nitrogen-saturated 0.5 M H_2SO_4 electrolyte at 25 °C; (b) Normalized ESA loss for Pt/C and Pt/ TiO_2/C electrocatalysts.

Figure 31. (a) XPS spectra of the Pt 4f region and (b) CO-stripping curves for Pt/C and Pt/ TiO_2/C electrocatalysts.

Figure 32. (a) Raman spectra, (b) XRD patterns, and (c) C 1s XPS of Vulcan XC-72 and MWCNT-m.

Figure 33. (a) XRD patterns of Pt/Vulcan XC-72 and Pt/MWCNT-m catalysts; (b) Williamson-Hall plots of the integral width extracted from the fitting.

Figure 34. TEM images and corresponding size distribution histograms for (a) and (b) Pt/Vulcan XC-72, (c) and (d) Pt/MWCNT-m catalysts.

Figure 35. XPS spectra of (a) C 1s and (b) Pt 4f regions of Pt/Vulcan XC-72 and Pt/MWCNT-m catalysts.

Figure 36. CO stripping curves for Pt supported onto carbon substrates in 0.5 M H₂SO₄ from 0.05 to 1.2 V/RHE with a scan rate of 5 mV s⁻¹.

Figure 37. In-situ FTIR spectra obtained for (a) Pt/Vulcan XC-72 and (b) Pt/MWCNT-m catalysts during CO-stripping in 0.5 M H₂SO₄ electrolyte. The sample potentials are indicated. For the CO_L region (left figure), the reference potential was taken at 1 V/RHE corresponding to a CO free electrolyte. The CO₂ region (right figure, band at 2342 cm⁻¹) was calculated with the reference spectrum taken at 0.1 V/RHE where CO₂ is not yet formed.

Figure 38. (a) Potential dependence of the C-O stretching wave-number for on-top CO_L for Pt/Vulcan XC-72 and Pt/MWCNT-m; (b) potential dependence of the normalized CO_L and CO₂ band intensities calculated from FTIR spectra.

Figure 39. (a) cyclic voltammetry curves in 0.5 M H₂SO₄ from 0.05 to 1.2 V/RHE with a scan rate of 50 mV s⁻¹ and (b) Normalized ESA for Pt/Vulcan XC-72 and Pt/MWCNT-m catalysts.

Figure 40. Raman spectra of Vulcan XC-72, MWCNT, MWCNT-m and HOPG; and CO-stripping on catalysts for Pt/Vulcan XC-72, Pt/MWCNT, Pt/MWCNT-m, Pt/HOPG and Pt/GC.

Figures 41. (a) and (d) for XPS spectra of the Pt 4f region; (b), (c), (e) and (f) for CO-stripping in 0.5 M H₂SO₄ at 25 °C with 5 mV s⁻¹ for Pt-based electrocatalysts. (Note: hv means that particles have been photodeposited. Carbonyl means that platinum nanoparticles were synthesized by carbonyl chemical route.)

Figures 42. (a) and (b) CO-stripping in 0.5 M H₂SO₄ at 25 °C with 5 mV s⁻¹ for Pt-based electrocatalysts prepared by UV-irradiation for 90 min and 180 min. (Inset: TEM images of photodeposited Pt nanoparticles onto carbon-based substrates.)

Figure 43. TEM images and corresponding size distribution histograms for particles composing Pt-Ti/C electrocatalysts, (a) and (b) for as-prepared and heat-treated (c) and (d) at 300 °C, (e) and (f) at 500 °C, (g) and (h) at 875 °C, respectively.

Figure 44. STEM images coupled with element mapping EDX (red for Pt, green for Ti element) of Pt-Ti/C electrocatalysts (a) as-prepared and heat-treated at (b) 300 °C, (c) 500 °C, (d) 875 °C.

Figure 45. XRD patterns for Pt-Ti/C electrocatalysts heat-treated at 300 °C, 500 °C and 875 °C, respectively.

Figure 46. XPS spectra of the Pt 4f region and Ti 2p region registered for Pt-Ti/C electrocatalysts as-prepared and heat-treated at 300 °C, 500 °C, 875 °C, respectively.

Figure 47. Comparison of catalytic properties of Pt-Ti/C electrocatalysts heat-treated at 300 °C, 500 °C and 875 °C, and Pt/C (JM) electrocatalysts. (a) CV curves recorded at 25 °C in N₂-saturated 0.5 M H₂SO₄ at a scan rate of 50 mV s⁻¹. (b) ORR curves in an O₂-saturated 0.5 M H₂SO₄ at a scan rate of 5 mV s⁻¹ and a rotating rate of 900 rpm. (c) Relative mass activity and (d) relative specific activity at 0.9 V/RHE over Pt/C for the investigated electrocatalysts. Mass and specific activities are given as kinetic current densities (j_k) normalized in reference to the loading amount and ESA of metal, respectively. In (a) and (b), current densities were normalized in reference to geometric surface of GC electrode (0.071 cm²).

Figure 48. Comparison of selectivity of Pt-Ti/C electrocatalysts heat-treated at 300 °C, 500 °C and 875 °C, and Pt/C (JM) electrocatalysts. (a) CV curves recorded at 25 °C in N₂-saturated 0.5 M CH₃OH + 0.5 M H₂SO₄ at a scan rate of 50 mV s⁻¹. (b) ORR curves in an O₂-saturated 0.5 M CH₃OH + 0.5 M H₂SO₄ at a scan rate of 5 mV s⁻¹ and a rotating rate of 900 rpm. (c) Electrooxidation of methanol in 0.5 M CH₃OH + 0.5 M H₂SO₄ at 0.65 V/RHE at 25 °C. In (a), (b) and (c), current densities were normalized in reference to geometric surface of GC electrode (0.071 cm²).

Figure 49. (a) TEM image of Pt_xSe_y/C; (b) CO-stripping of the catalysts, carried out in 0.5 M H₂SO₄ at a scan rate of 5 mV s⁻¹; (c) XRD pattern (crosses) and best fit simulations with the DFA method (solid lines); (d) and (e) mass frequency of model clusters from DFA for catalysts Pt/C and Pt_xSe_y/C, respectively.

Figure 50. XPS spectra of Se/C powder, Pt_xSe_y/C and Pt/C catalysts, in the Se 3d and Pt 4f regions.

Figure 51. Se stripping of 20 wt % Pt_xSe_y/C catalyst. (a) CV profiles carried out up to 0.9, 1, 1.1, 1.2, 1.3 and 1.4 V/RHE at a scan rate of 50 mV s⁻¹ and (b) chronoamperometry at 1.1 V/RHE for different times of Se-stripping (t_{strip}). Measurements were carried out in N₂-saturated 0.5 M H₂SO₄ + 0.5 M CH₃OH at 25 °C. (c) ORR at 900 rpm, measured after the CV profiles and (d) chronoamperometry in O₂-saturated solutions. The half-wave potential ($E_{1/2}$) obtained from the ORR is shown in panels (e) and (f).

Figure 52. TEM images of (a) before and (b) after 20 minutes of Se-stripping treatment for 20 wt% Pt_xSe_y/C catalyst.

Figure 53. Half-wave potentials, $E_{1/2}$, obtained from the ORR characteristics at 900 rpm in O₂-saturated in 0.5 M H₂SO₄ + 0.5 M CH₃OH (left axes) and 0.5 M H₂SO₄ (right axes) for (a) 20 µg, (c) 81 µg and (e) 162 µg of 20 wt% Pt_xSe_y/C catalyst. Measurements were carried out at 25 °C and the scan rate was 5 mV s⁻¹. The corresponding ORR curves measured when $E_{1/2}$ was a maximum are shown in (b), (d) and (f). The characteristics of Pt/C are shown as dotted lines. The arrows indicate points of maximum tolerance.

Figure 54. Scheme of the air-breathing methanol microfluidic fuel cell with Pt-based cathodes, PtRu anode, and SU-8 multichannel structure.

Figure 55. Current-potential and power density curves of the air-breathing MFFC with (a) Pt, (b) Pt_xTi_y 300 °C, (c) Pt_xTi_y 500 °C and (d) Pt_xTi_y 875 °C cathodes catalysts. 5 M CH_3OH was used as fuel. This latter was present in the anodic stream in LFFC (solid symbols) and in both streams in MRFC (empty symbols).

Figure 56. Current-potential and power density curves of the air-breathing MFFC with (a) Pt_xSe_y (x:y=2:1) and (b) Pt_xSe_y (x:y=5:1) cathodes catalysts. 5 M CH_3OH was used as fuel. This latter was present in the anode stream in LFFC (solid symbols) and in both streams in MRFC (empty symbols).

Figure 57. Scheme of the oxygen-breathing formic acid microfluidic fuel cell with Pt/MWCNT cathode and Pd anode, and two SU-8 multichannel structures.

Figure 58. (a) First 10-cycle of current-potential and power density curves, and (b) anodic and cathodic potentials versus RHE curves; (c) “discharging” power density, and (d) cathode potential at fixed currents of 10 mA and 40 mA after 10-cycle cycling performance for Pt/MWCNT and Pt/C cathodes versus Pd-black anode, respectively.

Figure 59. (a) Current-potential and power density curves of the fuel cell (b) anodic and cathodic potentials versus RHE with Pt/MWCNT cathode versus Pd-black anode with $HCOOH$ (1 M, 5 M, and 10 M), and 0.5 M H_2SO_4 was the base electrolyte.

Figure 60. Current-potential curves of the fuel cell with Pt/MWCNT cathode and Pd-black anode at different flow speeds. 5 M $HCOOH$ was used as fuel and 0.5 M H_2SO_4 as electrolyte.

Figure 61. Current-potential and power density curves of the fuel cell with Pt/MWCNT cathode and Pd-black anode (a) with and (b) without drops of Nafion® on top of the anode.

Figure 62. Orientation dependence: (a) inlet down (-y), outlet up (+y); (b) inlet up (+y) and outlet down (-y) of the fuel cell with Pt/MWCNT cathode and Pd-black anode. This latter had drops of Nafion® on top of the anode.

Figure 63. Microchannel geometry influence: (a) UP 1-10-500 (exposed surface: 0.5 cm²) and UP 1-10-750 (exposed surface: 0.75 cm²); (b) UP 2-20-300 (20 numbers of microchannel with exposed surface ca. 0.6 cm²) and UP 2-40-150 (40 numbers of microchannel with exposed surface ca. 0.6 cm²) in a LFFC with Pt/MWCNT cathode and Pd-black anode.

Liste des tableaux

Tableau 1: Différents paramètres thermodynamiques caractérisant les piles directes à méthanol et à acide formique.

Tableau 2. Valeurs des potentiels standards des couples pouvant être mis en jeu dans le processus de réduction du dioxygène.

Tableau 3. Définitions et objectifs d'activité des électrocatalyseurs cathodiques pour le développement de piles à combustible à alcools directes.

Tableau 4. Liste des éléments de circuit, de leur symbole, des relations liant le courant et le potentiel pour chacun d'eux, et des expressions mathématiques de l'impédance.

Tableau 5. Structures UP fabriquées en SU-8, indiquant le nombre de microcanaux, la largeur de chaque canal et la surface de l'électrode exposée aux écoulements.

Table 6. Raman parameters obtained from spectra fitting. ν_D and ν_G respectively correspond to D and G bands positions. $\omega_{1/2D}$ and $\omega_{1/2G}$ respectively correspond to the full width at half maximum of D and G bands.

Table 7. Positions and full widths at half maximum (FWHM) of C1s peak for pure carbon substrates (MWCNT-m and Vulcan XC-72), and of C1s and Pt4f peaks for carbon substrates-supported platinum.

Table 8. Raman parameters obtained after curve fitting for all the investigated samples, and comparison of A_I/A_T area ratio from CO-stripping with the L_a .

Table 9. Pt 4f_{7/2} band energy peak position and FWHM from XPS spectra.

Table 10. Positions and full widths at half maximum (FWHM) of Pt4f and Ti2p peaks for carbon-supported Pt-Ti electrocatalysts.

Table 11. Open circuit potential of the cathode (E_{cat}) and the anode (E_{ano}). Maximum current density (j_{max}) and maximum power density (P_{max}) obtained in the LFFC system with Pt, Pt_xTi_y 300 °C, Pt_xTi_y 500 °C and Pt_xTi_y 875 °C as cathode catalysts.

Table 12. Open circuit potential of the cathode (E_{cat}) and the anode (E_{ano}). Maximum current density (j_{max}) and maximum power density (P_{max}) obtained in the MRFC system with Pt, Pt_xTi_y 300 °C, Pt_xTi_y 500 °C and Pt_xTi_y 875 °C cathodes catalysts.

Table 13. Open circuit potential of the cathode (E_{cat}) and the anode (E_{ano}). Maximum current density (j_{max}) and maximum power density (P_{max}) obtained in the LFFC system with Pt, Pt_xSe_y (x:y=2:1) and Pt_xSe_y (x:y=5:1) cathode catalyst.

Table 14. Open circuit potential of the cathode (E_{cat}) and the anode (E_{ano}). Maximum current density (j_{max}) and maximum power density (P_{max}) obtained in the MRFC system with Pt, Pt_xSe_y (x:y=2:1) and Pt_xSe_y (x:y=5:1) cathode catalyst.

Liste de production scientifique de ce travail de thèse

Brevet:

Alonso-Vante N., **Ma J.**, Gago A.S., Procédé de préparation de nanoparticules de catalyseur pour la réduction cathodique du dioxygène en présence de méthanol, brevet d'invention en France n° FR 12 55944 (déposée le 22 juin 2012).

Note: brevet d'invention internationale (WO), en cours de dépôt.

Publications dans des journaux avec comité de lecture:

1. **Ma J.**, Habrioux A., Alonso-Vante N. (2013) The Effect of Substrates at Cathodes in Low-temperature Fuel Cells, ChemElectroChem, DOI: 10.1002/celec.201300105.
2. **Ma J.**, Canaff C., Alonso-Vante N. (2013) The effect of tuning and origin of tolerance to organics of platinum catalytic centers modified by selenium, Phys. Status Solidi A, DOI: 10.1002/pssa.201330148.
3. **Ma J.**, Habrioux A., Morais C., Lewera A., Vogel W., Verde-Gomez Y., Ramos-Sanchez G., Balbuena P.B., Alonso-Vante N. (2013) Spectroelectrochemical probing of the strong interaction between platinum nanoparticles and graphitic domains of carbon, ACS Catal., 3 (9): 1940–1950.
4. **Ma J.**, Habrioux A., Miyao T., Kakinuma K., Inukai J., Watanabe M., Alonso-Vante N. (2013) Correlation between surface chemical composition with catalytic activity and selectivity of organic-solvent synthesized Pt-Ti nanoparticles. J. Mater. Chem. A, 1 (31): 8798-8804.
5. **Ma J.**, Gago A.S., Alonso-Vante N. (2013) Performance study of platinum nanoparticles supported onto MWCNT in a formic acid microfluidic fuel cell system. J. Electrochem. Soc., 160 (8): F859-F866.

6. **Ma J.**, Habrioux A., Pisarek M., Lewera A., Alonso-Vante N. (2013) Induced electronic modification of Pt nanoparticles deposited onto graphitic domains of carbon materials by UV irradiation. *Electrochem. Commun.*, 29: 12-16.
7. **Ma J.**, Habrioux A., Alonso-Vante N. (2013) Enhanced HER and ORR behavior on photo-deposited Pt nanoparticles onto oxide-carbon composite. *J. Solid State Electrochem.*, 17 (7): 1913-1921.
8. **Ma J.**, Gago A.S., Vogel W., Alonso-Vante N. (2013) Tailoring and Tuning the Tolerance of a Pt Chalcogenide Cathode Electrocatalyst to Methanol. *ChemCatChem*, 5 (3):701-705.
9. **Ma J.**, Habrioux A., Guignard N., Alonso-Vante N. (2012) Functionalizing Effect of Increasingly Graphitic Carbon Supports on Carbon-Supported and TiO₂-Carbon Composite-Supported Pt Nanoparticles. *J. Phys. Chem. C*, 116 (41):21788-21794.
10. **Ma J.**, Habrioux A., Morais C., Alonso-Vante N. (2013) Electronic modification of Pt via Ti and Se as tolerant cathodes in air-breathing methanol microfluidic fuel cells, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, Submitted.
11. **Ma J.**, Valenzuela E., Gago A. S., Rousseau J., Habrioux A., Alonso-Vante N. (2013) Photo-hole trapping induced platinum cluster photo-nucleation onto surface of TiO₂ nanoparticles, *J. Phys. Chem. C*, Submitted.

Acte de congrès avec comité de lecture:

1. **Ma J.**, Habrioux A., Gago A.S., and Alonso-Vante N.; Towards understanding the essential role played by the platinum-support interaction on electrocatalytic activity; *ECS Transactions*, 2013, 45 (21):25-33.
2. **Ma J.**, Gago A.S., Habrioux A., and Alonso-Vante N.; Towards the understanding and control of the photo-deposition of metal nanoparticles on oxides; *Mexican Hydrogen Society Congress Proceedings*, 2012, Merida, Mexico.

Communications Orales:

1. **Ma J.**, Habrioux A., Ramos-Sanchez G., Morais C., Balbuena P.B., Alonso-Vante N.; Probing the Interaction Between Platinum Nanoparticles and Graphitic Domains of Carbon; 64th ISE meeting, 2013, Queretaro, Mexico.
2. **Ma J.**, Habrioux A., Morais C., Alonso-Vante N.; Tolerance Effect by Tuning Substrate and Catalysts Centers Entities; 223rd ECS meeting, 2013, Toronto, Canada. (Invited conference)
3. **Ma J.**, Alonso-Vante N.; Performance study in a microfluidic fuel cell with a Pt/MWCNT cathode; GdR PACS et ACTHYF, 2013, La Grande Motte, France.
4. **Ma J.**, Gago A.S., Alonso-Vante N.; Orientation, CO₂ bubble effect, stability and long-term cycling of a membraneless micro fuel cell; 63rd ISE meeting, 2012, Prague, Czech Republic.
5. **Ma J.**, Gago A.S., Habrioux A., Alonso-Vante N.; Towards the understanding and control of the photo-deposition of metal nanoparticles on oxides; XII International Congress of the Mexican Hydrogen Society, 2012, Merida, Mexico.
6. **Ma J.**, Gago A.S., Habrioux A., Morais C., Napporn T.W., Alonso-Vante N.; Towards understanding the essential role played by the platinum-support interaction on electrocatalytic activity; 221st ECS meeting, 2012, Seattle, USA. (Invited conference)
7. Gago A.S., **Ma J.**, Alonso-Vante N.; Chalcogénures de métaux de transition pour la cathode des piles à combustible microfluidiques; Journées d'Electrochimie, 2011, Grenoble, France.

Communications par affiche:

1. **Ma J.**, Habrioux A., Alonso-Vante N.; Activité catalytique de nanoparticules Pt-Ti traitées thermiquement envers la réaction de réduction de l'oxygène; Journées d'Electrochimie, 2013, Paris, France.

2. Canaff C., **Ma J.**, Alonso-Vante N.; On the origin of the high activity and tolerance of $\text{Pt}_x\text{Se}_y/\text{C}$ electrocatalyst to methanol; ECASIA '13, 2013, Sardinia, Italy.
3. Verde-Gómez Y., Yoshida M.M., **Ma J.**, Alonso-Vante N.; Stability and CO Oxidation on Pt Nanoparticles Deposited onto MWCNT; 63rd ISE meeting, 2012, Prague, Czech Republic.